N° d'ordre : 184

THÈSES

Présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir le Grade de

Docteur ès Sciences Physiques

par

Jacques LE CALVÉ

1ère Thèse - Étude par spectrométrie de vibration des composés d'addition du fluorure de bore avec quelques oxydes, sulfures et séléniures d'alkyle.

2ème Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 19 Décembre 1966, devant la Commission d'Examen

M. PACAULT	PRÉSIDENT
Mlle. JOSIEN	EXAMINATEURS
M. LASCOMBE	EXAMINATEURS
M. HERING,	EXAMINATEURS

1966

N° d'ordre : 184

THÈSES

Présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir le Grade de

Docteur ès Sciences Physiques

par

Jacques LE CALVÉ

1ère Thèse - Étude par spectrométrie de vibration des composés d'addition du fluorure de bore avec quelques oxydes, sulfures et séléniures d'alkyle.

2ème Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 19 Décembre 1966, devant la Commission d'Examen

M. PACAULT	PRÉSIDENT
Mlle. JOSIEN	EXAMINATEURS
M. LASCOMBE	
M. HERING,	

1966

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549617_0007

Université
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. CALAS

Professeurs honoraires :

M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. QUELET	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX	

Professeurs :

M. GENEVOIS	Chimie biologique et Physique vég.
M. BRUS	Chimie
M. AVEL	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET	Physique générale
M. ROGER	Mécanique rationnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL	Biologie animale
M. SERVANT	Physique
M. CALAS	Chimie organique
M. GAY	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT	Chimie physique
M. SCHOELLER	Géologie
M. DAVID	Biologie végétale
M. COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR	Biologie animale
M. VIGNEAUX	Géologie
M. PANOUSE	Zoologie (détaché à la F.S. du Maroc)
M. ARZELIES	Physique (détaché à la F.S. du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
M. RISS	Mathématiques

M. GUIZONNIER..... Physique

M. HAGET..... Zoologie expérimentale

M. SEMIROT..... Astronomie

M. CHASTEL..... Physique nucléaire

M. HAGENMULLER..... Chimie minérale

M. ALLARD..... Chimie

M. CREAC'H..... Biologie animale S.P.C.N.

M. LOUDETTE..... Mécanique physique

M. PATY..... Chimie

M. BORDES..... Préhistoire

M. SECHET..... Botanique

M. LAFARGUE..... Physique -C.S.U. de Pau.

M. BAGANAS..... Mathématiques

M. VALENTIN..... Radioélectricité

M. ENNOUCHI..... Géologie (détaché à la F.S. du Maroc)

M. EYME..... Botanique

M. FRAINNET..... Chimie organique

M. RUAMPS..... Physique électronique

M. DESCHAMPS..... Chimie -C.S.U. de Pau.

M. HOARAU..... Chimie physique

M. LALANDE..... Chimie appliquée

M. MARCHAND..... Chimie

M. GOTTIS..... Géologie dynamique

M. LEMANCEAU..... Chimie

M. CARDO..... Psychophysiologie

Mme AMICE..... Calcul infinitésimal

M. CLASTRE..... Cristallographie physique

M. BLONDEL..... Mathématiques

M. SOURRISSEAU..... Chimie M.P.C. - S.P.C.N.

M. JOUSSOT-DUBIEN..... Chimie M.P.C. - S.P.C.N.

M. MAYER..... Physique (C.S.U. de Pau)

Mle FAURE-MURET..... Géologie (détachée à la F.S. du Maroc)

Mle LAFFITTE..... Physique M.G.P.

M. ROCH..... Physique

M. LOCHET..... Physique

M. VALADE..... Chimie organique

M. VINDT..... Biologie végétale

M. REGNIER..... Mathématiques

M. DESTRIAU..... Physique

M. PETIT..... Physique corpusculaire

M. CLIN..... Géologie

M. BARAUD..... Chimie biologique

M. EMBERGER..... Géologie

M. SIMONOFF..... Chimie physique

M. BOTHOREL..... Chimie

M. CHARRU..... Physique M.P.C.

M. LASCOMBE..... Chimie

M. RIMPAULT..... Physique théorique

M.N..... Botanique

M.N..... Physique expérimentale

Maître de conférence honoraire : M. de PUYMALY

Maîtres de conférence

M. BONASTRE..... Chimie (C.S.U. de Pau)

M. BARETS..... Biologie animale

M. GROMB..... Chimie (C.S.U. de Pau)

M. BELLON..... Chimie (détaché à la F.S. du Maroc)

M. HARDY..... Chimie

M. BERTHE..... Mathématiques (C.S.U. de Pau)

Mme VINH MAU..... Physique théorique

M. BOUSSEAU..... Physique

M. RIBEREAU GAYON Pascal..... Chimie oenologie

M. PINEAU..... Chimie (détaché à la F.S. du Maroc)

M. DUPUY..... Physique (C.S.U. de Pau)

M. MENNRATH..... Physique

M. LEVEQUE..... Géologie approfondie

M. ANDRE..... Biologie générale

Mle DUTRIEU..... Physiologie animale

M. RAULT..... Chimie minérale

Mme PETIT..... Physique

M. BOUAS-LAURENT..... Chimie organique

Mme LEHMANN..... Calcul des probabilités

M. LEHMANN..... Mathématiques

M. MATTENET..... Mathématiques (C.S.U. de Pau)

M. FRESNEL..... Mathématiques

M.N..... Physique théorique

M.N..... Physique (C.S.U. de Pau)

Conseiller Administratif : M. LLORENS.

A V A N T - P R O P O S

Mademoiselle JOSIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris m'a proposé le sujet de cette thèse et m'a permis d'effectuer ce travail au laboratoire de Spectrométrie Infrarouge de la Faculté des Sciences de Bordeaux, dirigé par Monsieur LASCOMBE. Je lui suis très reconnaissant des nombreux conseils et marques de confiance qu'elle m'a prodigués, ainsi que de l'aide qui, grâce à elle, m'a été accordée par le Commissariat à l'Energie Atomique.

Qu'il me soit permis d'associer dans ces remerciements sincères, Monsieur le Professeur LASCOMBE avec qui j'ai plus particulièrement travaillé. Après m'avoir initié à la Spectroscopie de vibration, il s'est constamment intéressé à mon travail et a su me faire bénéficier de son aide précieuse et de ses critiques amicales.

Monsieur le Professeur PACAULT, Directeur de l'Institut de Magnéto-Chimie du C.N.R.S. et du Département de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux, membre correspondant de l'Institut, a bien voulu présider mon jury de thèse. Je le prie de trouver ici l'expression de la respectueuse gratitude de son ancien élève.

Au cours de mes recherches, j'ai bénéficié d'un appui matériel du Commissariat à l'Energie Atomique. J'en suis reconnaissant, en particulier, à Monsieur ROTH, Chef du Service des Isotopes Stables du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay qui m'a permis de l'obtenir. Je suis en outre sensible à l'honneur que me fait Monsieur HERING, Chef du Service de Chimie-Physique à Saclay, en venant à Bordeaux juger mon travail.

Mes pensées cordiales s'adressent aux membres du Département de Chimie-Physique de Bordeaux et notamment à tous ceux du laboratoire de Spectrométrie Infrarouge auprès desquels j'ai toujours trouvé un concours précieux

.../...

et amical. Je remercie plus particulièrement Mme FOUASSIER, Mlle FOREL, Mrs DEROUAULT et GRANGE et tous ceux qui m'ont aidé dans la réalisation de ce mémoire.

J'ai apprécié l'accueil du laboratoire de Spectrochimie Moléculaire dirigé par Mademoiselle JOSIEN à Paris. Que Mme PERCHARD, Mrs DIZABO et PERCHARD soient plus spécialement remerciés.

Enfin, Messieurs les Doyens BRUS et CALAS, Messieurs ROUSSET, GAY, HAGENMULLER, ALLARD, PATY, LALANDE et SOURISSEAU qui furent mes professeurs ou m'ont reçu dans leur laboratoire, voudront bien trouver ici le témoignage de mon respect.

ETUDE PAR SPECTROMETRIE DE VIBRATION

DES COMPOSES D'ADDITION DU FLUORURE DE BORE

AVEC QUELQUES OXYDES, SULFURES ET SELENIURES D'ALKYLE

I N T R O D U C T I O N

Les complexes du fluorure de bore sont des exemples classiques de composés d'addition entre une molécule de donneur et une molécule d'accepteur d'électrons (17, 18, 81, 82, 88, 115). Leur structure simple permet des études relativement approfondies des propriétés des liaisons de coordination (42, 43, 64, 71).

Dans ce but, nous avons entrepris des recherches sur les spectres de vibration de quelques complexes formés entre le fluorure de bore et des oxydes, des sulfures et des séléniures d'alkyle.

Jusqu'en 1961, ces spectres avaient été peu étudiés (34, 96, 105, 108, 117) et certaines des données expérimentales que l'on pouvait relever sont d'ailleurs actuellement contestées (117, 13). En 1962 et 1963, Begun, Fletcher et Palko ont publié un ensemble important de résultats sur les complexes des éthers méthylique, éthylique et du tétrahydrofurane (12, 13), mais leur analyse était encore superficielle. Notons que récemment, les composés d'addition des halogénures de bore avec l'ammoniac et la triméthylamine ont fait l'objet d'études plus approfondies (4, 5, 50, 98, 113).

Nos recherches ont d'abord eu pour but l'attribution des spectres. En outre, nous avons tenté de préciser l'influence de la formation d'une liaison de coordination sur les vibrations du fluorure de bore et sur celles du donneur ; nous avons également essayé d'établir des corrélations entre le spectre et les structures. Enfin, nous nous sommes intéressés aux effets d'état physique et de solvants.

Nous présenterons notre étude en adoptant le plan suivant :

PREMIERE PARTIE - Structure des complexes R_2XBF_3. Modes de vibration et critères d'attribution des spectres.

DEUXIEME PARTIE - Résultats expérimentaux.

TROISIEME PARTIE - Discussion des résultats.

Chapitre I - Spectre de vibration, entre 250 et 1500 cm^{-1}, des composés d'addition du fluorure de bore avec le séléniure et le sulfure de méthyle.

Chapitre II - Spectre de vibration, entre 250 et 1500 cm^{-1}, du composé d'addition du fluorure de bore avec l'éther méthylique.

Chapitre III - Comparaison des spectres de vibration de divers groupements XBF_3.

Chapitre IV - Spectre de vibration, entre 400 et 1500 cm^{-1}, des composés d'addition du fluorure de bore avec l'oxyde et le sulfure d'éthyle, le tétrahydrofurane et le tétrahydrothiophène.

Chapitre V - Influence de l'état physique et des solvants sur le spectre de vibration des complexes du fluorure de bore.

Chapitre VI - Spectres de vibration des complexes R_2XBF_3 dans la région des vibrations de valence $\nu(CH)$ et $\nu(CD)$.

P R E M I E R E P A R T I E

STRUCTURE DES COMPLEXES R_2XBF_3. MODES DE VIBRATION ET CRITERES D'ATTRIBUTION DES SPECTRES

Les structures des composés R_2XBF_3 ne sont pas connues avec précision. Seule celle du complexe $(CH_3)_2OBF_3$ a fait l'objet d'une détermination par diffraction électronique en phase gazeuse (10, 11). En revanche, plusieurs autres composés d'addition du fluorure de bore, notamment avec des bases azotées, ont été examinés par diffraction des rayons X en phase solide (9, 44, 45, 53, 54, 72, 121).

Ces études montrent que le fluorure de bore, qui est plan quand il est isolé, prend une structure plus ou moins tétrahédrique selon le complexe : l'atome de bore passe ainsi d'un état d'hybridation sp_2 à un état d'hybridation sp_3, comme dans l'ion BF_4^-. La longueur des liaisons BF qui était de 1,30 Å peut atteindre 1,43 Å (53), ce que l'on interprète par la rupture des liaisons π de la molécule libre, qui sont dues aux doublets libres des atomes de fluor et à l'orbitale vide du bore (25, 81). Quant à la liaison BO ou BN, sa longueur est voisine de 1,5 Å, comme pour une simple liaison covalente.

La complexation peut perturber également la structure du donneur d'électron. Ainsi, pour le complexe $(CH_3)_2OBF_3$, Bauer, Finlay et Laubengayer signalent que les distances CO sont allongées de 1,417 Å à 1,45 Å ; en outre, les trois liaisons formées par l'oxygène définissent une pyramide trigonale (11).

Rappelons que les modes de vibration d'une molécule peuvent être décrits en première approximation à partir des propriétés de symétrie et de l'hypothèse des vibrations de groupe (76).

Dans le cas des composés R_2XBF_3, on peut ainsi considérer séparément les vibrations propres des groupements R_2X et XBF_3. C'est ce qu'illustre le tableau I quand R = CH_3 (55). Pour le groupement $(CH_3)_2X$ qui, isolé, est de symétrie C_{2v}, nous avons repris les notations habituellement utilisées (38, 92). Pour le groupement XBF_3, de symétrie C_{3v}, quatre des six vibrations doivent être rapprochées de celles du fluorure de bore libre.

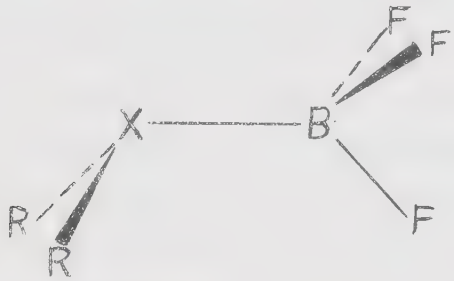
TABLEAU I - Vibrations des groupements $(CH_3)_2X$ et XBF_3 d'un complexe $(CH_3)_2XBF_3$ et correspondance entre les espèces de symétrie des groupes C_{2v}, C_{3v} et Cs.

$(CH_3)_2X$			C_{2v}
$\nu_s(CH_3)$	$\nu_s(CH_3)$		
$\nu'_s(CH_3)$	$\nu'_s(CH_3)$	$\nu_a(CH_3)$	$\nu_a(CH_3)$
$\delta_s(CH_3)$	$\delta_s(CH_3)$		
$\delta'_s(CH_3)$	$\delta'_s(CH_3)$	$\delta_a(CH_3)$	$\delta_a(CH_3)$
$r(CH_3)$	$r(CH_3)$	$r(CH_3)$	$r(CH_3)$
		$\tau(CH_3)$	$\tau(CH_3)$
$\nu_s(CXC)$	$\nu_a(CXC)$		
$\delta(CXC)$			
A_1	B_1	A_2	B_2

XBF_3	C_{3v}
$\nu_s(BF_3)$	$\nu_d(BF_3)$
$\delta_s(BF_3)$	$\delta_d(BF_3)$
$\nu(BX)$	$r(BF_3)$
A_1	E

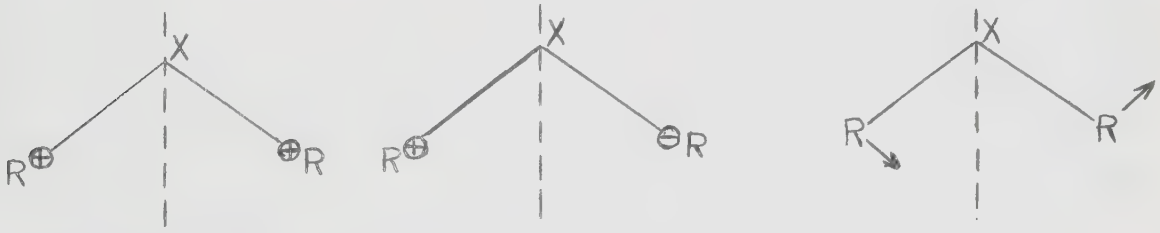
A'	A''
$(CH_3)_2XBF_3$	C_s

Néanmoins, les complexes R_2XBF_3, dans leur conformation la plus symétrique, n'ont qu'un seul plan de symétrie et appartiennent au groupe C_s.



Les correspondances entre groupes C_{3v}, C_{2v} et C_s sont données dans le tableau I. Il faut souligner que les vibrations dégénérées du groupement XBF_3 peuvent éclater en deux composantes de symétrie A' et A".

Les vibrations $\nu(BX)$ et $r(BF_3)$ peuvent être considérées comme des vibrations externes car elles proviennent de l'inhibition de translation et rotation des molécules R_2X et BF_3 libres. Il existe trois autres vibrations externes : l'une, de symétrie A', est notée $w(R_2X)$ selon des conventions habituelles et les deux autres, de symétrie A", $\tau(R_2X)$ et $r(R_2X)$; elles peuvent être représentées respectivement par les schémas suivants dans lesquels le trait pointillé est la trace du plan de symétrie du complexe. On peut remarquer que le mode $r(R_2X)$ est un mouvement de torsion du complexe autour de la liaison de coordination.



$w(R_2X)$ $\tau(R_2X)$ $r(R_2X)$

La notion de vibration de groupe, sur laquelle nous venons de nous appuyer, ne permet toutefois qu'une description très approximative. D'une part, on peut prévoir des couplages entre les différents mouvements de même symétrie du groupement XBF_3. Cela nous conduira à substituer aux notations précédentes, les notations ν_1, ν_2, ν_3 pour les trois vibrations d'espèce

A_1 et ν_4, ν_5, ν_6, pour celles d'espèce E, ces dernières pouvant, comme nous l'avons dit, éclater en deux composantes ; les chiffres en indice précisent seulement l'ordre des fréquences décroissantes dans chaque espèce de symétrie. D'autre part, il ne faut pas exclure l'éventualité de couplage entre les vibrations de même symétrie, A' ou A", propres aux groupements XBF_3 et R_2X. En effet, la constante de force de la liaison BX est probablement de l'ordre de grandeur de celle d'une liaison covalente et, pour les complexes des éthers, les différents atomes C, O, B, F ont des masses voisines.

On sait que les critères d'attribution d'un spectre de vibration sont de deux types. Les uns sont essentiellement basés sur les propriétés de symétrie et sont donc d'autant plus nombreux que la symétrie de la molécule est élevée. Les autres résultent de la localisation de l'énergie de vibration sur un atome ou groupe d'atomes particulier.

Les premiers, qui comprennent notamment la structure des bandes de vibration-rotation à l'état gazeux ou les propriétés du spectre d'une lame monocristalline en lumière polarisée, ne seront pas d'un grand secours dans notre étude. Néanmoins, la polarisation des raies Raman peut permettre de distinguer les vibrations de symétrie A' et A". En outre, il faut noter que les vibrations d'espèce A_2 des molécules R_2X ne sont pas actives en infrarouge, alors qu'elles le deviennent dans les complexes, où elles sont de symétrie A".

Les critères du second type conduisent à faire des comparaisons entre spectres ; ils s'appliquent à toutes les molécules organiques et seront très utilisés dans notre analyse. Nous rapprocherons ainsi nos spectres des composés d'addition de ceux des molécules libres ou de ceux d'autres composés présentant soit le groupement R_2X, soit le groupement BF_3. Nous exploiterons aussi l'analogie de structure entre le groupement BF_3 complexé et le groupement CF_3 de molécules organiques ; ceux-ci sont en effet isoélectroniques, ont des masses voisines et doivent présenter des spectres de vibration semblables. Enfin, l'effet de la substitution du bore 10 au bore 11 et du deutérium à l'hydrogène nous permettra d'attribuer les vibrations qui affectent notablement ces atomes.

D E U X I E M E P A R T I E

RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'ensemble des mesures que nous avons faites sur les composés R_2XBF_3 est présenté sur le tableau II. Le domaine spectral examiné s'étend le plus souvent de 250 à 1500 cm^{-1} et 2700 à 3100 cm^{-1}.

TABLEAU II - Ensemble de nos résultats expérimentaux sur les complexes R_2XBF_3

Accepteur / Donneur	BF_3 naturel (80 % ^{11}B, 20 % ^{10}B)		BF_3 enrichi en bore 10 (≈90 % ^{10}B)	
	spectre	Etat physique	spectre	Etat physique
$(CH_3)_2O$	IR	Gaz, liquide, solide, solutions	IR	Liquide, solide
CH_3OCD_3	IR R	Gaz, liquide, solide liquide	IR R	Gaz, liquide, solide liquide
$(C_2H_5)_2O$	IR	Gaz, liquide, solide solutions		
C_4H_8O	IR	Gaz, liquide, solide		
$(CH_3)_2S$	IR	Liquide, solide solution/$(CH_3)_2S$	IR	Liquide, solide
$(C_2H_5)_2S$	IR	Liquide		
C_4H_8S	IR	Liquide		
$(CH_3)_2Se$	IR	Solide	IR	solide

Les complexes des éthers étant suffisamment stables ont pu être étudiés à l'état gazeux, liquide et solide à -180°C. A l'état gazeux, le spectre infrarouge a été enregistré à 80°C environ, en présence soit d'un excès de fluorure de bore, soit d'un excès d'éther afin d'éviter la dissociation (77,78). Les composés d'addition des sulfures d'alkyle, moins stables (26,51), ont été étudiés seulement à l'état liquide à température ordinaire et à l'état solide. Celui du séléniure de méthyle n'est stable qu'à l'état solide à basse température (51) et son spectre infrarouge a été obtenu en piégeant, sur une face préalablement refroidie, un mélange gazeux équimoléculaire de fluorure de bore et de séléniure de méthyle. Cette technique a été également utilisée pour le complexe $(CH_3)_2SBF_3$ solide à -180°C.

Nous avons aussi étudié les composés $(CH_3)_2O^{11}BF_3$ et $(C_2H_5)_2O^{11}BF_3$ en solution dans une dizaine de solvants : nous avons voulu ainsi préciser les modifications notables de spectre qui apparaissent en fonction de l'état physique.

De plus, pour faciliter les attributions, nous avons dû reprendre l'étude du spectre du séléniure de méthyle libre et avons examiné ceux du complexe CH_3CNBF_3 et de quelques composés d'addition d'éthers et d'halogénures d'aluminium.

Enfin, nous avons analysé à l'état gazeux, le spectre de l'éther méthylique associé avec le fluorure d'hydrogène (66, 67), pour comparer l'influence d'une liaison hydrogène et d'une liaison de coordination.

La présentation de nos résultats sera faite au fur et à mesure de la discussion ; on peut trouver à la fin de ce mémoire des tableaux où sont réunis les fréquences de vibrations que nous avons mesurées.

Quelques compléments concernant nos conditions expérimentales sont donnés en appendice.

T R O I S I E M E P A R T I E

DISCUSSION DES RESULTATS

C H A P I T R E I

SPECTRE DE VIBRATION, ENTRE 250 et 1500cm^{-1}, DES COMPOSES D'ADDITION DU FLUORURE DE BORE AVEC LE SELENIURE ET LE SULFURE DE METHYLE

Les spectres infrarouges des complexes du séléniure et du sulfure de méthyle avec le fluorure de bore sont, comme nous allons le voir, particulièrement simples. C'est la raison pour laquelle nous les analysons dès le premier chapitre de notre discussion. Ils n'avaient, à notre connaissance, jamais été étudiés.

Notre attribution s'appuie, en particulier, sur l'interprétation des spectres du sulfure et du séléniure de méthyle libre. Le premier a fait l'objet d'un travail récent (93). Le second était beaucoup moins connu (2, 31, 40, 104) et il nous a été nécessaire d'en reprendre l'étude.

Nous présenterons et discuterons successivement nos résultats sur le séléniure de méthyle libre et sur les complexes $(CH_3)_2 SeBF_3$ et $(CH_3)_2SBF_3$.

A - Séléniure de méthyle

La molécule de séléniure de méthyle appartient au groupe de symétrie C_{2v}. Sa structure a été déterminée par diffraction électronique (109, 46) ; bien qu'il y ait une imprécision assez grande sur l'angle $\widehat{CSeC}$ qui serait égal à $98° \pm 10°$ (46), on peut évaluer ses moments d'inertie. Le plus grand, voisin de 190.10^{-40} u.e.s., est perpendiculaire au plan C Se C ; le moment moyen, approximativement égal à 120.10^{-40} u.e.s., est bissecteur de l'angle $\widehat{C\ Se\ C}$; le plus petit aurait une valeur d'environ 70.10^{-40} u.e.s.

Pour les vibrations d'espèce A_1, A_2, B_1, B_2 de cette molécule, nous rappelons sur le tableau III les activités en spectroscopies Raman et Infrarouge, la polarisation des raies de diffusion et enfin, les caractéristiques principales des bandes d'absorption à l'état gazeux (55) déterminées à partir des moments d'inertie des abaques de Badger et Zumwalt (7).

TABLEAU III - Propriétés spectroscopiques des vibrations de la molécule $(CH_3)_2Se$.

Espèces de symétrie	A_1	B_1	A_2	B_2
Activité IR et Raman	IR,R	IR,R	R	IR,R
Polarisation Raman	P	D	D	D
Structure de Vibration-rotation*	B	A	inactive en IR	C
Ecart (cm^{-1}) des branches P et R	$\sim$ 17	$\sim$ 21		Branches P et R faibles

* La nomenclature A, B, C précise la forme de l'enveloppe des bandes de vibration-rotation (7, 55).

Nos résultats expérimentaux sur le séléniure de méthyle sont réunis sur la figure 1. Ils concernent le spectre Raman à l'état liquide entre 200 et 1500 cm^{-1} et les spectres in frarouges entre 250 et 1500 cm^{-1} à l'état gazeux, à l'état liquide et à l'état solide à -180°C. Les fréquences mesurées sont données dans le tableau XII à la fin du mémoire.

Sur tous les spectres (fig.1), vers 1425 cm^{-1}, se trouve le massif correspondant aux vibrations de déformation antisymétrique $\delta_a(CH_3)$ dont les fréquences sont très voisines. Entre 1250 et 1300 cm^{-1}, sur le spectre

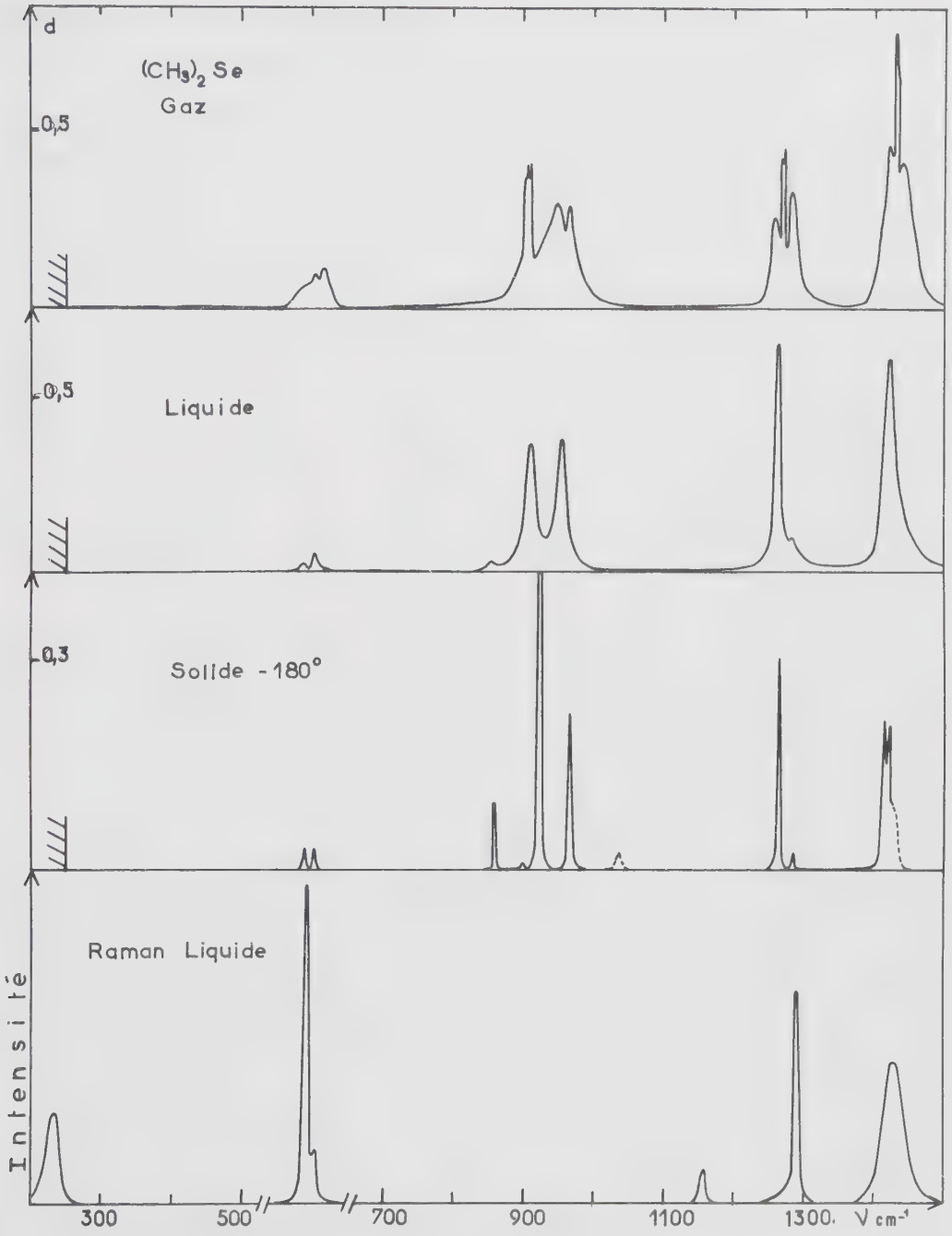


Fig. 1 - Spectres infrarouges et Raman, entre 200 et 1500 cm^{-1}, du séléniure de méthyle.

- Sur le spectre Raman, l'intensité entre 700 et 1500 cm^{-1} est multipliée par 5 et, entre 200 et 500 cm^{-1}, par 10, par rapport à la région 500-700 cm^{-1}.

infrarouge du liquide et du solide, on distingue les deux vibrations de déformation symétriques $\delta_s(CH_3)$; celle de plus haute fréquence est de classe A_1 car la raie Raman qui lui correspond est polarisée ; celle de classe B_1 est la plus intense en absorption et sa structure de vibration-rotation est bien de type A.

Les balancements $r(CH_3)$ apparaissent en infrarouge entre 850 et 1000 cm^{-1} ; ils ne sont pas observés en Raman. On attribue ceux de classes B_2 et A_1 grâce à leurs enveloppes de bande à l'état gazeux, de type C et B respectivement. A l'état liquide, outre les deux absorptions intenses correspondant à ces vibrations, on observe, vers les basses fréquences, une bande plus faible que l'on peut attribuer au dernier balancement actif en infrarouge, de classe B_1. Enfin, à l'état solide, une bande très faible apparaît vers 900 cm^{-1}, qui semble due au quatrième balancement, de classe A_2, rendu actif par diminution de la symétrie dans le cristal.

Les deux vibrations de valence symétrique et antisymétrique $\nu_s(CSeC)$ et $\nu_a(CSeC)$ apparaissent très proches l'une de l'autre vers 600 cm^{-1}, sur les spectres infrarouge et Raman du liquide ou du solide. L'intensité et la polarisation des raies Raman conduit à attribuer celle de plus basse fréquence à la vibration symétrique.

Aucune autre bande n'apparaît jusqu'à la limite 250 cm^{-1} du domaine infrarouge que nous avons étudié. Sur le spectre Raman, une dernière raie est observée à 232 cm^{-1} qui doit correspondre à la vibration $\delta(CSeC)$. Notons néanmoins que cette raie, que l'on attend polarisée et qui a été effectivement signalée polarisée par Donzelot (31) nous a paru pratiquement dépolarisée.

B - Complexe $(CH_3)_2$ $SeBF_3$

Le spectre infrarouge du complexe $(CH_3)_2SeBF_3$ obtenu avec du bore naturel (80 % ^{11}B, 20 % ^{10}B) ou du bore très enrichi en isotope 10 ($\sim$ 90 %) est présenté sur la figure 2, entre 250 et 1500 cm^{-1}. Les fréquences sont réunies dans le tableau XII à la fin du mémoire. Sur ces spectres, on ne distingue aucune bande attribuable aux molécules de fluorure de bore et de séléniure de méthyle libres, comme on peut le vérifier par

comparaison avec les spectres du fluorure de bore solide (32) ou du séléniure de méthyle solide (fig.1).

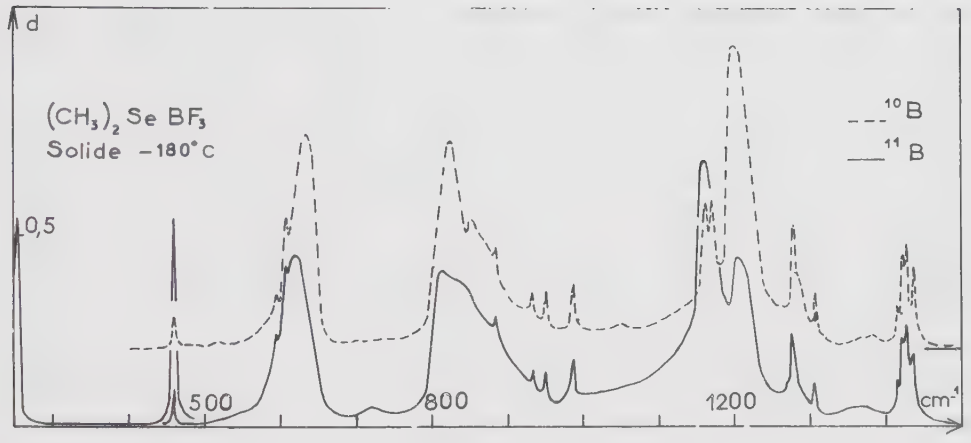


Fig. 2 - Spectre infrarouge, entre 250 et 1500 cm^{-1}, du complexe $(CH_3)_2SeBF_3$.

- Rappelons que nous avons utilisé du bore au taux isotopique naturel (80% ^{11}B, 20% ^{10}B) noté ^{11}B et du bore enrichi en isotope 10 (≈90%) noté ^{10}B.

Les bandes dues au groupement $(CH_3)_2Se$ dans le complexe sont aisément attribuées car leurs fréquences sont proches de celles de la molécule $(CH_3)_2Se$ et ne varient pas par substitution isotopique du bore. Les quatre vibrations de déformation antisymétriques $\delta_a(CH_3)$ apparaissent à 1417, 1424, 1428 et 1436 cm^{-1}, les deux vibrations de déformation symétriques $\delta_s(CH_3)$, à 1306 et 1277 cm^{-1} et les quatre balancements $r(CH_3)$, à 987, 951, 932 et 884 cm^{-1}. Notons que ces quatre balancements ont des intensités voisines, y compris celui qui était inactif pour la molécule libre. Quant aux vibrations de valence ν(CSeC) antisymétrique et symétrique, on les observe à 607 et 597 cm^{-1}, en épaulement à une bande intense vers 620 cm^{-1}.

Le tableau IV montre que la complexation entraîne une élévation notable de toutes les fréquences $\delta_s(CH_3)$ et $r(CH_3)$. Ce résultat est cohérent avec le fait que les fréquences $\delta_s(CH_3)$ et $r(CH_3)$ d'une série de molécules méthylées augmentent avec l'électronégativité de l'atome porteur du groupement CH_3 (14, 57, 103, 112, 118) ; en effet, la complexation par le fluo-

TABLEAU IV - Comparaison des fréquences (cm^{-1}) $r(CH_3)$ et $\delta_s(CH_3)$ du séléniure de méthyle et du complexe $(CH_3)_2SeBF_3$.

	Balancements $r(CH_3)$				Déformations $\delta_s(CH_3)$	
	B_1	A_2	B_2	A_1	B_1	A_1
Séléniure de méthyle - 180°C	861	901	923	967	1263	1286
Complexe $(CH_3)_2SeBF_3$ - 180°C	884	932	951	987	1277	1306

rure de bore entraîne un déplacement électronique, bien mis en évidence par résonance magnétique nucléaire (27, 28), qui est équivalent à une augmentation d'électronégativité de l'atome porteur. Il faut souligner enfin que, lorsqu'on passe de la molécule $(CH_3)_2Se$ au complexe $(CH_3)_2SeBF_3$, la variation des fréquences de valence $\nu(CSeC)$ est très faible.

Les bandes intenses du complexe vers 1160, 810, 620 et 460 cm^{-1}, dont les fréquences varient par substitution isotopique du bore, sont dues aux vibrations propres du groupement BF_3 complexé. Elles peuvent être attribuées aux différents modes par comparaison avec le spectre du fluorure de bore libre (6, 8, 41, 55, 68, 70, 84, 116), ou, comme nous l'avons déjà indiqué, par comparaison avec celui d'un groupement CF_3 (35) (tableau V).

La bande vers 460 cm^{-1} provient de la vibration de déformation dégénérée $\delta_d(BF_3)$; celles vers 620 cm^{-1} et 820 cm^{-1}, des vibrations symétri-

TABLEAU V - Fréquences de vibration de la molécule BF_3 (116), du groupement BF_3 du complexe $(CH_3)_2SeBF_3$ et du groupement CF_3 de la molécule CF_3Br (35).

	$^{10}BF_3$	$^{11}BF_3$	Complexe ^{10}B	Complexe ^{11}B	CF_3Br	Espèce de symétrie
$\nu_d(BF_3)$	1505	1454	~ 1206	1170 1162	1206	E
$\nu_s(BF_3)$	888	888	~ 825	~ 812	1085	A_1
$\delta_s(BF_3)$	718	691	630	618	761	A_1
$\delta_d(BF_3)$	482	480	463	461	550	E

triques de déformation $\delta_s(BF_3)$ et de valence $\nu_s(BF_3)$ vraisemblablement couplées ; quant à la vibration $\nu_d(BF_3)$, elle se situe vers 1160-1200 cm^{-1}. Pour cette dernière, l'effet isotopique du bore est très important ; on peut ainsi distinguer, dans le complexe au bore naturel, les bandes $\nu_d(^{11}BF_3)$ intense à 1165 cm^{-1} et $\nu_d(^{10}BF_3)$ plus faible vers 1205 cm^{-1}, que l'on retrouve, dans le composé enrichi au bore 10, avec des intensités inversées. On observe, dans ce cas, un éclatement de la bande $\nu_d(^{11}BF_3)$ (fig.2) par suite probablement d'une levée de dégénérescence, mais le faible écart de fréquence entre les deux composantes montre que la symétrie ternaire du groupement BF_3 est très peu perturbée.

Sur le tableau V, on voit que la complexation abaisse nettement toutes les fréquences de vibration de la molécule BF_3 ; ceci est particulièrement marqué pour la vibration $\nu_d(BF_3)$ et traduit une diminution de la force des liaisons BF. Rappelons en outre que la vibration $\nu_s(BF_3)$ de la molécule libre plane est inactive en infrarouge et ne présente pas d'effet isotopique du bore ; dans les complexes, par suite de la structure pyramidale du groupement BF_3, elle devient intense avec un effet isotopique du bore d'une douzaine de cm^{-1}[3].

Nos mesures vérifient bien la loi du produit des fréquences de Teller-Redlich (55) pour les deux vibrations d'espèce A_1 du groupement BF_3 complexé, supposé isolé et de symétrie C_{3v} (valeur mesurée 1,036 ; valeur théorique 1,042). Pour les deux autres vibrations d'espèce E, le rapport expérimental est 1,039 mais son calcul théorique nécessiterait la connaissance précise de la structure du groupement BF_3. La loi de Teller-Redlich ne peut donc pas, dans ce cas, être vérifiée.

Enfin, la bande à 256 cm^{-1}, qui se situe à la limite du domaine spectral que nous avons étudié, peut être attribuée à la vibration $\nu(Se\text{-}BF_3)$, car il nous semble peu probable que la fréquence $\delta(CSeC)$, à 230 cm^{-1} dans le séléniure libre, s'élève de 25 cm^{-1} par complexation; un couplage entre ces deux modes n'est toutefois pas exclu.

C - Complexe $(CH_3)_2SBF_3$

La figure 3 présente quelques-uns de nos résultats pour le composé d'addition du fluorure de bore et du sulfure de méthyle. A l'état liquide, à température ordinaire, le spectre est celui obtenu au moyen du fluorure de bore naturel ; à l'état solide, celui d'un échantillon enrichi en bore 10. Nous avons également reproduit sur cette figure le spectre infrarouge du sulfure de méthyle à l'état solide à -180°C qui n'avait pas à notre connaissance été publié. Les fréquences du sulfure de méthyle libre et des complexes au bore 10 et 11, à l'état solide et liquide, sont rassemblées dans le tableau XIII, à la fin du mémoire.

Rappelons que, pour la molécule $(CH_3)_2S$ (93), la vibration $\delta(CSC)$ est située à 280 cm^{-1} ; les deux vibrations de valence $\nu_s(CSC)$ et $\nu_a(CSC)$ à 690 et 740 cm^{-1} ; les balancements $r(CH_3)$ d'espèce B_1, B_2 et A_1 vers 910, 975 et 1030 cm^{-1} respectivement ; les déformations $\delta_s(CH_3)$, A_1 et B_1, vers 1310 et 1330 cm^{-1} ; enfin, vers 1430 cm^{-1}, les différentes déformations $\delta_a(CH_3)$ et $\delta'_s(CH_3)$. Sur le spectre à l'état solide (fig.3), nous pensons que la faible bande apparaissant vers 950 cm^{-1} est due au quatrième balancement $r(CH_3)$ de classe A_2 rendu actif et que les quatre absorptions observées entre 1420 et 1450 cm^{-1}, correspondent aux quatre vibrations de déformation $\delta_a(CH_3)$ et $\delta'_s(CH_3)$.

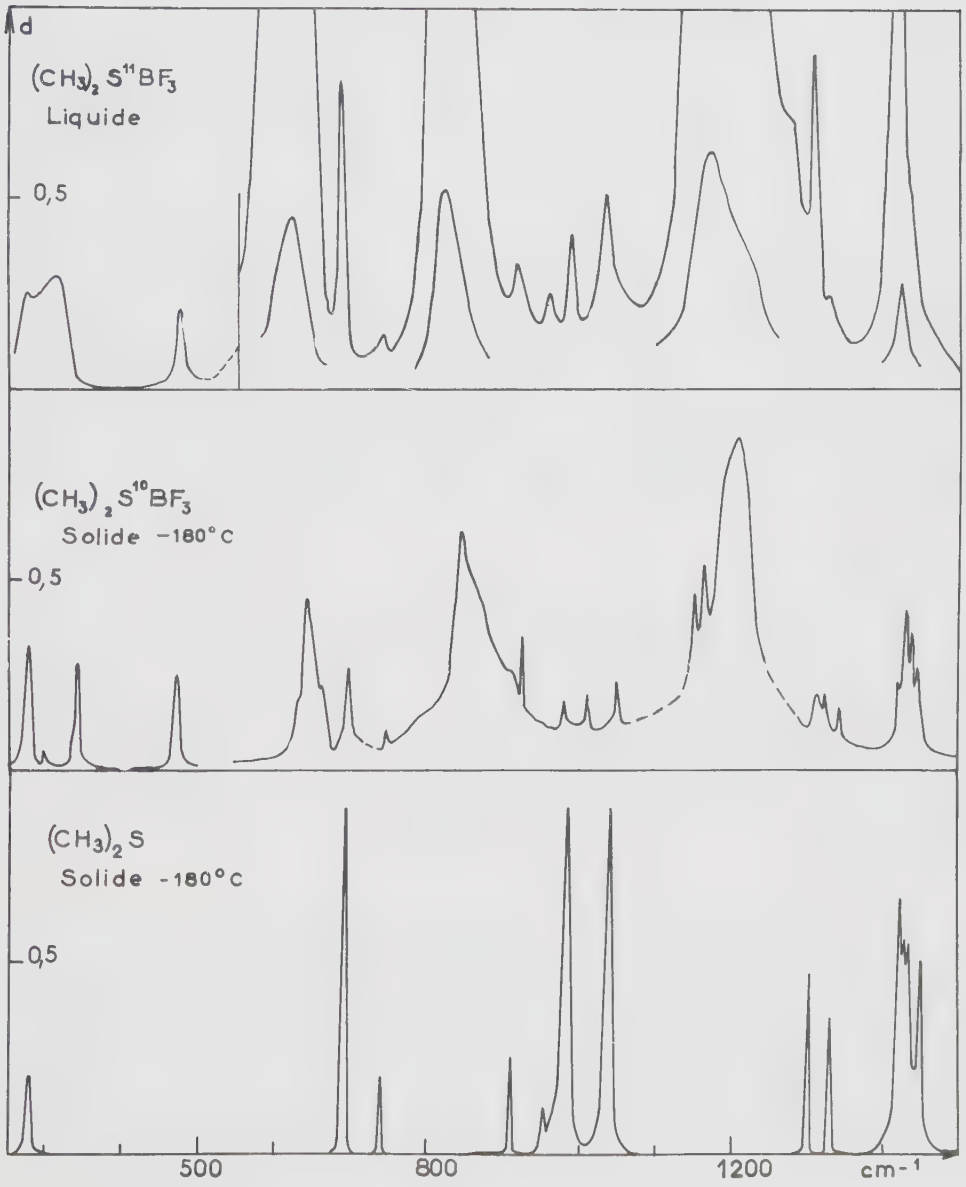


Fig. 3 - Spectres infrarouges, entre 250 et 1500 cm^{-1}, du sulfure de méthyle et du complexe $(CH_3)_2SBF_3$.

- A l'état liquide : épaisseur 30 μ ; repris en film vers 600, 800 et 1200 cm^{-1} ainsi qu'au delà de 600 cm^{-1}.

Sur le spectre infrarouge du complexe $(CH_3)_2SBF_3$ (fig.3), les bandes dues aux vibrations du groupement $(CH_3)_2S$ peuvent être attribuées de la même manière que pour le séléniure de méthyle complexé. Les quatre vibrations $\delta_a(CH_3)$ apparaissent vers 1435 cm^{-1} et sont séparées seulement sur le spectre du solide à -180°C. Les deux vibrations $\delta_s(CH_3)$ et les quatre balancements $r(CH_3)$ sont observés, à l'état solide, à 1324 et 1343 cm^{-1} et à 925, 980, 1010 et 1050 cm^{-1}. Ces valeurs sont proches de celles trouvées récemment par Lewis et coll. (69) pour les complexes du sulfure de méthyle avec des halogénures d'aluminium et de gallium. Comme pour le composé $(CH_3)_2SeBF_3$, on observe une élévation des fréquences $\delta_s(CH_3)$ et $r(CH_3)$ d'une vingtaine de cm^{-1} par complexation. Quant aux fréquences de valence $\nu_s(CSC)$ et $\nu_a(CSC)$, elles sont de 694 et 746 cm^{-1}, très voisines de celles de la molécule libre.

Les quatre absorptions vers 470, 630, 830 et 1200 cm^{-1} doivent être attribuées, comme pour le complexe du séléniure de méthyle, aux quatre vibrations $\delta_d(BF_3)$, $\delta_s(BF_3)$, $\nu_s(BF_3)$ et $\nu_d(BF_3)$ du groupement BF_3 complexé. Notons que la levée de dégénérescence du niveau $\nu_d(BF_3)$ atteint ici une douzaine de cm^{-1}.

L'interprétation des bandes situées entre 250 et 350 cm^{-1} est plus difficile. Nous proposons de faire correspondre la bande à 310 cm^{-1} du liquide qui passe à 340 cm^{-1} dans le solide, à la vibration de valence $\nu(S\text{-}BF_3)$ et celle voisine de 280 cm^{-1}, à la déformation $\delta(CSC)$.

\+

\+ \+

Dans ce premier chapitre, nous avons montré que les spectres infrarouges des complexes $(CH_3)_2SeBF_3$ et $(CH_3)_2SBF_3$ sont particulièrement simples, car les vibrations des groupements $(CH_3)_2Se$, $(CH_3)_2S$ et BF_3 peuvent être séparées.

On observe en infrarouge les vibrations d'espèce A_2 des groupe-

ments $(CH_3)_2X$ car ces derniers perdent dans les complexes la symétrie C_{2v}.

La vibration $\nu_s(BF_3)$ devient intense en absorption et sensible à l'effet isotopique du bore, ce qui montre que le groupement BF_3 prend bien une structure pyramidale. En outre, ce groupement n'ayant pas rigoureusement une symétrie ternaire, on met en évidence un éclatement du niveau dégénéré $\nu_d(BF_3)$.

Parmi les vibrations du donneur d'électron, les modes $\delta(CH_3)$ et $r(CH_3)$ subissent, par complexation, une élévation notable de fréquence due, probablement, aux déplacements électroniques ; par contre, les modes $\nu(CSeC)$ et $\nu(CSC)$ ne semblent pas perturbés.

Les fréquences de l'accepteur, en revanche, subissent de fortes modifications et leur abaissement, par complexation, traduit, en particulier, un affaiblissement des liaisons BF.

Enfin, nous situons vers 300 et 250 cm^{-1} les fréquences des vibrations mettant en jeu essentiellement l'élongation des liaisons SB et SeB.

C H A P I T R E II

SPECTRE DE VIBRATION, ENTRE 250 ET 1500 cm^{-1}, DU COMPOSE D'ADDITION DU FLUORURE DE BORE AVEC L' ETHER METHYLIQUE

Begun, Fletcher et Palko ont publié, en 1962, les spectres infrarouges et Raman des composés $(CH_3)_2OBF_3$ et $(CD_3)_2OBF_3$, à l'état liquide, enrichis en bore 10 ou en bore 11 (12) et en ont proposé une première interprétation. Néanmoins, leurs attributions nous ont paru parfois insuffisamment fondées et nous avons donc repris l'étude.

Nos résultats expérimentaux concernant les spectres infrarouges des complexes $(CH_3)_2OBF_3$ et $CH_3OCD_3BF_3$ dans divers états physiques, préparés à partir du fluorure de bore naturel ou enrichi en bore 10 sont présentés sur les figures 5 et 6. Sur cette dernière figure, se trouve également le spectre Raman du composé $CH_3OCD_3BF_3$ liquide. Sur la figure 4 est reproduit, pour comparaison, le spectre infrarouge du complexe $(CH_3)_2OAlBr_3$, à l'état solide à -180°C, qui, à notre connaissance, n'avait pas encore été étudié. Toutes les fréquences sont relevées dans les tableaux XIV, XV, XVIII à la fin du mémoire. Mentionnons que pour le complexe $(CH_3)_2OBF_3$ à l'état liquide, nos résultats expérimentaux sont en bon accord avec ceux de Begun, Fletcher et Palko (12).

Dans ce chapitre, nous centrerons notre discussion sur les problèmes d'attribution. Pour ce faire, nous aurons le plus souvent recours aux spectres à l'état liquide, car dans cet état physique, on dispose de données infrarouges et Raman obtenues par Begun, Fletcher et Palko (12) ou par nous-mêmes sur les trois composés $(CH_3)_2OBF_3$, $CH_3OCD_3BF_3$ et $(CD_3)_2OBF_3$. Quelquefois, nous nous reporterons aussi à nos spectres à l'état solide

car certaines bandes y sont plus faiclement observées. Par contre, nos spectres à l'état gazeux qui ne montrent pas de structure de vibration-rotation ne seront d'aucun secours dans cette analyse ; néanmoins, leur comparaison avec ceux obtenus à l'état liquide et solide permet de mettre en évidence une forte influence de l'état physique sur la fréquence et l'intensité des bandes, qui fera l'objet du chapitre V.

Après une analyse succinte du spectre de l'éther $(CH_3)_2O$ complexé au bromure d'aluminium, nous discuterons successivement, pour les composés d'addition de l'éther méthylique avec le fluorure de bore, du spectre du squelette $COCBF_3$ puis de celui des groupements CH_3 et CD_3.

A - Complexe $(CH_3)_2OAlBr_3$

Le spectre infrarouge de ce composé (Fig.4) peut être analysé par comparaison avec celui de l'éther libre qui a fait l'objet de plusieurs discussions récentes (22, 58, 61, 92, 106).

Les bandes dont les fréquences sont inférieures à 600 cm^{-1} proviennent de la vibration $\delta(COC)$ qui, dans l'éther libre, se trouve à 420 cm^{-1} et des vibrations de valence du groupement $OAlBr_3$. Nous n'aborderons pas la discussion de ces dernières qui sort trop du cadre de notre étude (30).

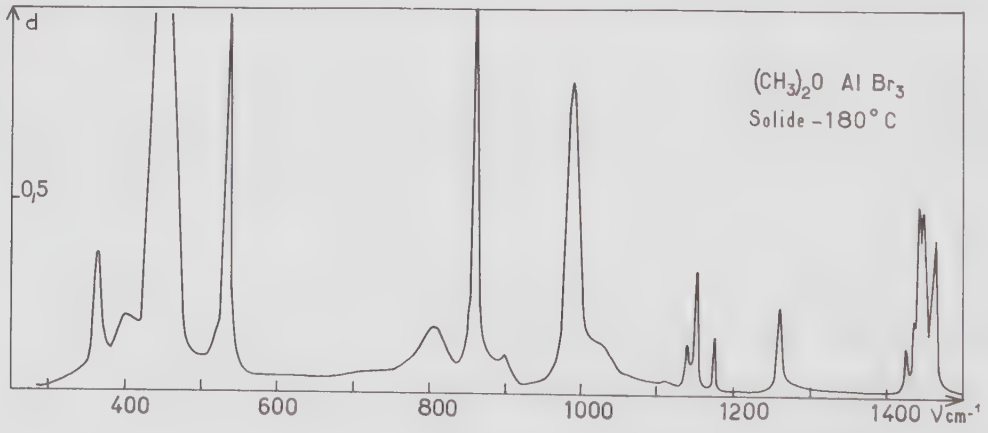


Fig. 4 - Spectre infrarouge, entre 250 et 1500 cm^{-1}, du complexe $(CH_3)_2OAlBr_3$.

Au-dessus de 600 cm^{-1}, n'apparaissent que des vibrations de l'éther complexé. Les bandes intenses à 860 et 990 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence $\nu_s(COC)$ et $\nu_a(COC)$. Dans l'éther libre, la première se trouve à 920 cm^{-1}. La dernière y est fortement couplée avec le balancement $r(CH_3)$ de symétrie B_1 et, les deux bandes correspondantes se trouvant à 1095 et 1165 cm^{-1} (92), on peut évaluer sa fréquence approximativement à 1130 cm^{-1}.

Les quatre bandes à 1142, 1153, 1177 et 1262 cm^{-1} proviennent très vraisemblablement des quatre balancements $r(CH_3)$ de classe B_1, A_2, B_2 et A_1 de l'éther libre. En effet, pour la molécule $(CH_3)_2O$, la majorité des auteurs s'accordent à situer le balancement A_1 vers 1250 cm^{-1} ; celui de classe A_2 vers 1150 cm^{-1}, contrairement à l'opinion de Chalmers et Mc Kean qui le placent à 1050 cm^{-1} (22) ; celui de classe B_2 vers 1180 cm^{-1} ; quant au quatrième, de classe B_1, couplé avec la vibration $\nu_a(COC)$, nous évaluons sa fréquence, comme celle de cette dernière, à 1130 cm^{-1}. Remarquons que la séquence des quatre fréquences $r(CH_3)$, $B_1 < A_2 < B_2 < A_1$ est identique à celle trouvée pour le sulfure et le séléniure de méthyle.

Enfin, entre 1425 et 1475 cm^{-1}, on trouve, comme pour l'éther libre à l'état solide (22, 106), un massif d'absorption qui correspond à l'ensemble des six vibrations de déformation $\delta(CH_3)$; une attribution plus précise serait toutefois arbitraire, comme nous le paraît d'ailleurs celle récemment proposée par Chalmers et Mc Kean (22) et Snyder et Zerbi (106) pour les vibrations $\delta(CH_3)$ de l'éther libre.

On voit donc que la complexation entraîne un net abaissement des fréquences $\nu_a(COC)$ et $\nu_s(COC)$ de l'éther, contrairement à ce que nous avons relevé dans le chapitre précédent pour les vibrations $\nu(CSeC)$ et $\nu(CSC)$. Par contre, on ne peut dégager aucun effet net sur les balancements $r(CH_3)$ et les déformations $\delta(CH_3)$.

Cette analyse vibrationnelle de l'éther complexé avec le bromure d'aluminium nous guidera dans celle du complexe avec le fluorure de bore.

B - Vibrations du squelette $COCBF_3$

Sur les spectres infrarouges des complexes du fluorure de bore naturel avec l'éther méthylique plus ou moins deutérié (fig.5 et 6), les deux composantes résultant de la levée de dégénérescence de la vibration $\nu_d(^{11}BF_3)$ correspondent à la double bande intense observée vers 1180 et 1220 cm^{-1} à l'état liquide. L'écart de 40 cm^{-1} séparant ces deux composantes est nettement plus élevé que celui mesuré pour les composés $(CH_3)_2SeBF_3$ ou $(CH_3)_2SBF_3$; on pouvait attendre ce résultat car la liaison OB est plus courte que les liaisons SeB et SB. Malheureusement, la très faible intensité des raies Raman correspondantes ne permet pas d'obtenir les facteurs de polarisation et par conséquent de connaître la symétrie de ces deux composantes (12). Par substitution du bore 10 au bore 11, ce doublet s'élève de 45 cm^{-1} environ.

L'absorption infrarouge à 1020 cm^{-1} du complexe $(CH_3)_2OBF_3$ liquide, à laquelle correspond une raie Raman dépolarisée (12) peut être attribuée principalement à la vibration antisymétrique $\nu_a(COC)$ de classe A", en accord avec Begun, Fletcher et Palko. On peut remarquer que sa fréquence est un peu plus élevée que pour le complexe avec le bromure d'aluminium. Pour le composé $CH_3OCD_3BF_3$, elle passe à 1065 cm^{-1} et nous lui faisons correspondre également dans le spectre de $(CD_3)_2OBF_3$ (12), la bande intense qui apparaît à la même fréquence. On voit ainsi que, comme dans l'éther libre (58, 92), la bande que l'on attribue en première approximation à la vibration $\nu_a(COC)$ a une fréquence plus élevée pour les composés deutériés que pour le composé hydrogéné, ce qui s'explique par un couplage entre les vibrations $\nu_a(COC)$, $r(CH_3)$, $r(CD_3)$ et $\delta(CD_3)$ (61). Notre attribution pour le dernier complexe $(CD_3)_2OBF_3$ diffère de celle proposée par Begun, Fletcher et Palko qui situent, assez arbitrairement semble-t-il, à 940 cm^{-1} la vibration $\nu_a(COC)$ (12).

Entre 750 et 950 cm^{-1}, on attend les vibrations $\nu_s(BF_3)$ et $\nu_s(COC)$. Rappelons que la première apparaît vers 830 cm^{-1} dans les complexes

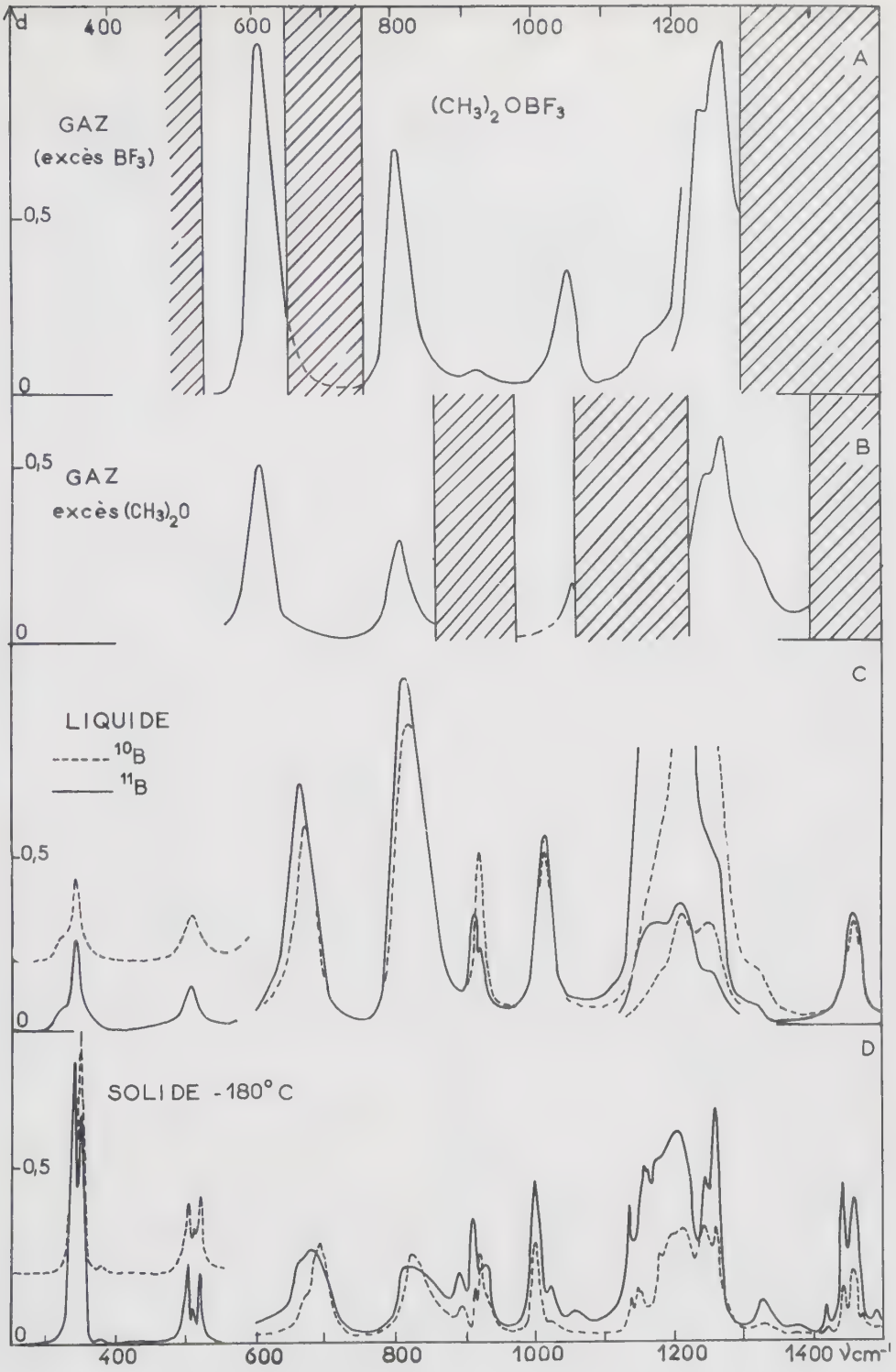


Fig. 5 - Spectres infrarouges, entre 250 et 1500 cm^{-1}, du complexe $(CH_3)_2OBF_3$.

- A l'état gazeux, en présence d'un excès de BF_3 (A) ou d'éther (B) absorbant dans les régions hachurées ; température 75° C ; cuve 5 cm ; pressions initiales (en mm Hg à 20° C) : (A) $BF_3 \sim 900$, $(CH_3)_2O \sim 42$ et 26 vers 1250 cm^{-1} ; (B) $(CH_3)_2O \sim 450$; $BF_3 \sim 20$.

- A l'état liquide : épaisseur ~ 70 µ vers 500 cm^{-1} ; ~ 12 µ ailleurs ; repris en film très mince vers 1200 cm^{-1}.

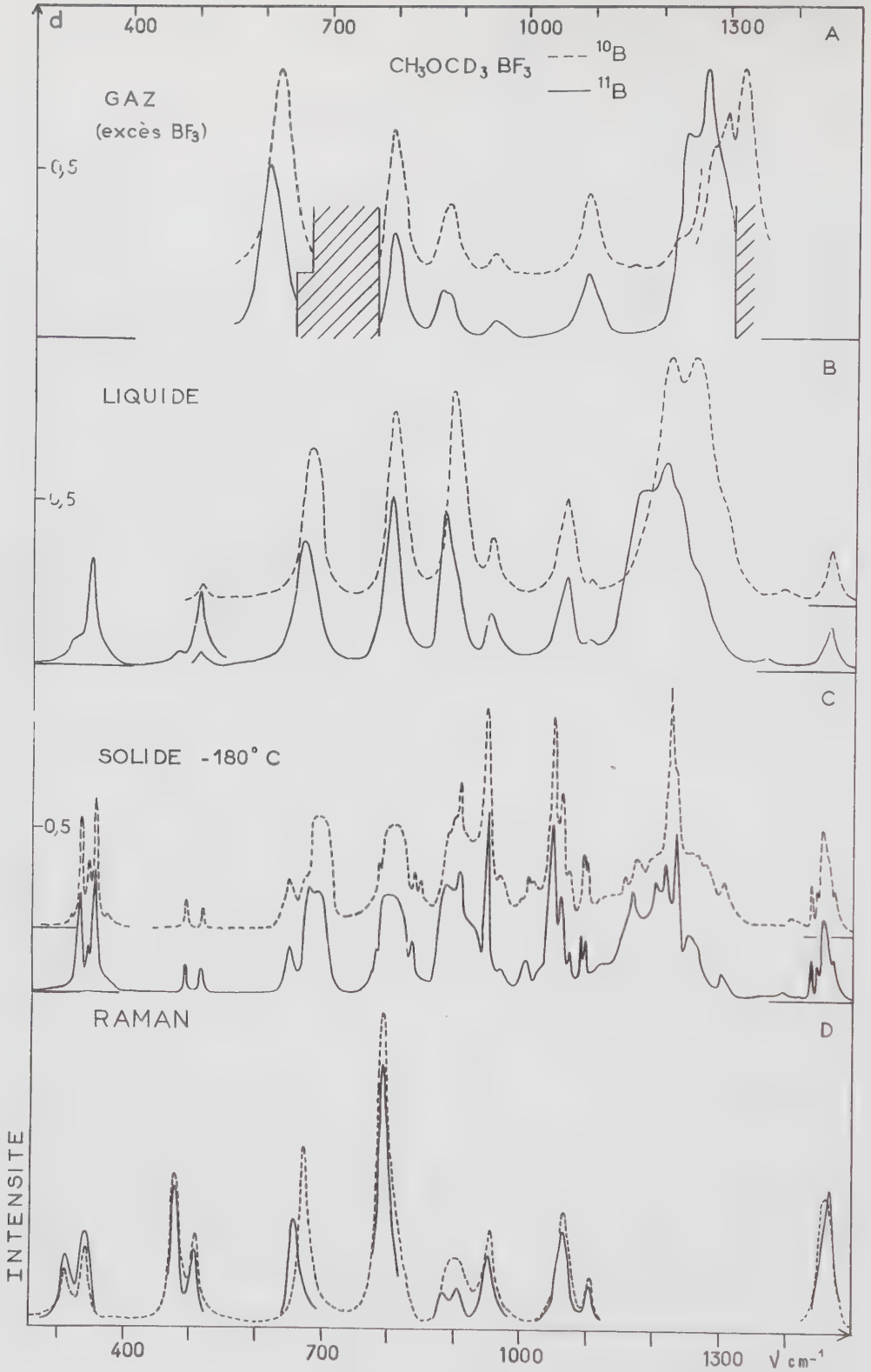


Fig. 6 - Spectres infrarouges et Raman, entre 250 et 1500 cm^{-1}, du complexe $CH_3OCD_3BF_3$.

- A l'état gazeux, en présence d'un excès de BF_3 ; température 73° C ; cuve 5 cm ; pressions initiales (en mm Hg à 20° C) : $BF_3 \sim 850$, $CH_3OCD_3 \sim 45$.

- A l'état liquide : épaisseur 70 μ vers 500 cm^{-1} ; ~ 10 μ ailleurs.

- Le spectre Raman ne présente aucune bande notable entre 1100 et 1400 cm^{-1} ; l'étude de cette région n'a pu être précisée en raison d'un bruit de fond important causé par une fluorescence non négligeable de nos échantillons.

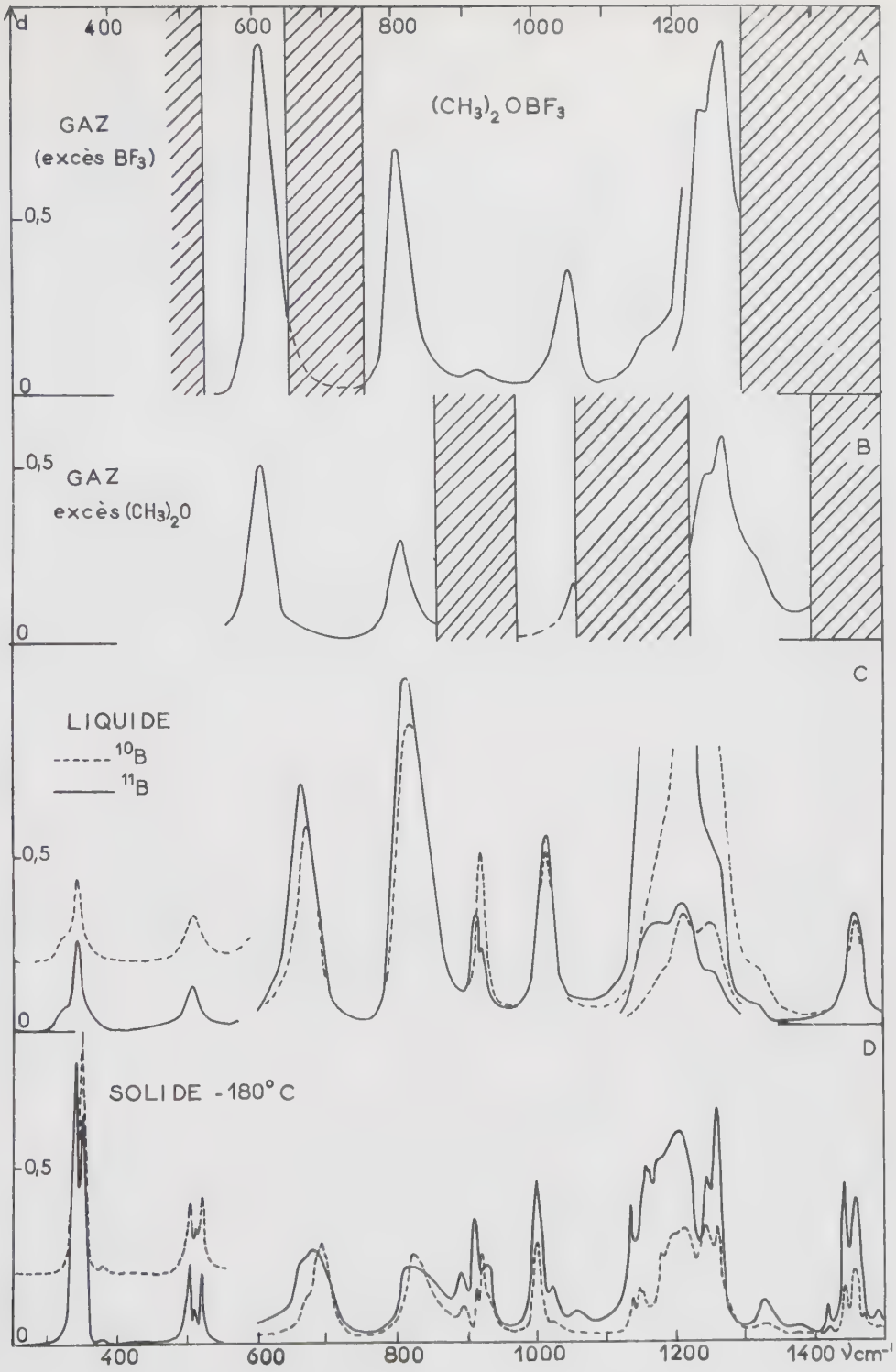


Fig. 5 - Spectres infrarouges, entre 250 et 1500 cm^{-1}, du complexe $(CH_3)_2OBF_3$.

- A l'état gazeux, en présence d'un excès de BF_3 (A) ou d'éther (B) absorbant dans les régions hachurées ; température 75° C ; cuve 5 cm ; pressions initiales (en mm Hg à 20° C) : (A) $BF_3 \sim 900$, $(CH_3)_2O \sim 42$ et 26 vers 1250 cm^{-1} ; (B) $(CH_3)_2O \sim 450$; $BF_3 \sim 20$.

- A l'état liquide : épaisseur ~ 70 µ vers 500 cm^{-1} ; ~ 12 µ ailleurs ; repris en film très mince vers 1200 cm^{-1}.

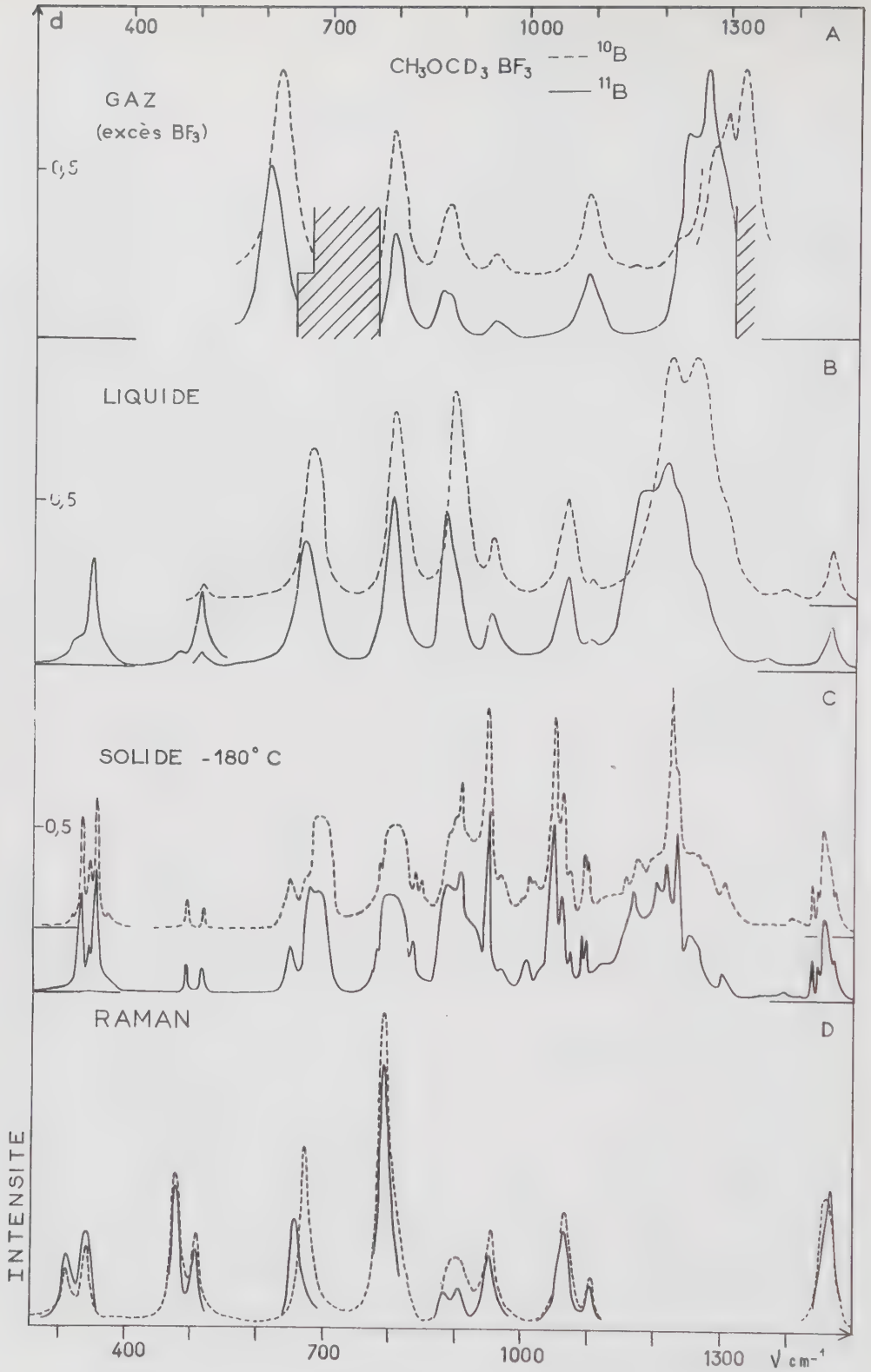


Fig. 6 - Spectres infrarouges et Raman, entre 250 et 1500 cm^{-1}, du complexe $CH_3OCD_3BF_3$.

- A l'état gazeux, en présence d'un excès de BF_3 ; température 73°C ; cuve 5 cm ; pressions initiales (en mm Hg à 20°C) : $BF_3 \sim 850$, $CH_3OCD_3 \sim 45$.

- A l'état liquide : épaisseur 70 µ vers 500 cm^{-1} ; $\sim$ 10 µ ailleurs.

- Le spectre Raman ne présente aucune bande notable entre 1100 et 1400 cm^{-1} ; l'étude de cette région n'a pu être précisée en raison d'un bruit de fond important causé par une fluorescence non négligeable de nos échantillons.

du sulfure et du séléniure de méthyle et que l'autre est observée à 920, 855 et 825 cm^{-1} pour les trois éthers libres $(CH_3)_2O$, CH_3OCD_3 et $(CD_3)_2O$ (58, 92) et à 860 cm^{-1} pour le composé $(CH_3)_2OAlBr_3$.

Sur le spectre infrarouge des trois complexes liquides, on trouve deux bandes intenses vers 800 et 900 cm^{-1} dont les fréquences et les intensités relatives varient par substitution du bore 10 au bore 11 et du deutérium à l'hydrogène. Il convient de les attribuer aux deux vibrations $\nu_s(COC)$ et $\nu_s(BF_3)$ couplées (tableau VI). Dans le composé hydrogéné, l'effet isotopique du bore est le même sur les deux bandes, ce qui indique un fort couplage entre ces deux vibrations de groupe ; ce couplage diminue dans les complexes partiellement puis totalement deutériés, la bande de haute fréquence prenant un caractère $\nu_s(BF_3)$ plus marqué. Ces données permettent d'évaluer à environ 850 cm^{-1} la fréquence qu'aurait la vibration $\nu_s(^{11}BF_3)$ du complexe liquide, s'il n'y avait pas couplage avec la vibration $\nu_s(COC)$.

TABLEAU VI - Comparaison des fréquences infrarouges $\nu_s(COC)$ et $\nu_s(BF_3)$ des complexes du fluorure de bore avec l'éther méthylique $(CH_3)_2O$, CH_3OCD_3 et $(CD_3)_2O$ à l'état liquide.

		$\nu_s(COC) + \nu_s(BF_3)$ (a)	
$(CH_3)_2OBF_3$	b,c	818 (8)	918 (8)
$CH_3OCD_3BF_3$	b	796 (3)	877 (12)
$(CD_3)_2OBF_3$	c	777 (2)	872 (14)

(a) les fréquences sont celles du complexe en ^{11}B ; l'élévation de fréquence entraînée par la substitution du bore 10 au bore 11 est indiquée entre parenthèses.

(b) présent travail

(c) d'après (12).

Le couplage que nous venons de mettre en évidence va nous guider pour analyser le spectre Raman dans la même région (fig.7). Pour le composé $(CH_3)_2OBF_3$, deux raies de diffusion intenses et polarisées (12) correspondent bien aux deux bandes d'absorption infrarouge. Pour le complexe partiellement deutérié, on retrouve la raie intense vers 800 cm^{-1} mais celle de plus haute fréquence, qui présente le plus fort effet isotopique du bore, est beaucoup plus faible ; dans le spectre du dérivé au bore 10, elle se superpose avec la raie à 905 cm^{-1} que nous attribuerons à un balancement $r(CD_3)$. Pour le complexe totalement deutérié, le spectre Raman de Begun, Fletcher et Palko présente de nouveau la bande vers 800 cm^{-1} mais on ne relève plus de raie qui puisse correspondre à la bande infrarouge à 872 cm^{-1} dont l'effet isotopique du bore est de 14 cm^{-1}. Probablement la vibration $\nu_s(BF_3)$ est d'intensité très faible en Raman, comme la vibration $\nu_d(BF_3)$ et elle est observée seulement quand le couplage avec la vibration $\nu_s(COC)$ est suffisant. Notre interprétation diffère ici beaucoup, notamment pour le complexe $(CD_3)_2OBF_3$, de celle de Begun, Fletcher et Palko qui ont fondé trop exclusivement leur attribution sur l'examen du spectre Raman et qui ne disposaient pas, pour comparaison, du composé $CH_3OCD_3BF_3$.

La bande intense en infrarouge vers 660 cm^{-1} pour les trois complexes, qui a un effet isotopique du bore d'une douzaine de cm^{-1} et à laquelle correspond une raie Raman intense et polarisée, doit posséder un caractère $\delta_s(BF_3)$ important, par comparaison avec les composés $(CH_3)_2SeBF_3$ et $(CH_3)_2SBF_3$. Begun, Fletcher et Palko l'ont attribuée à la vibration $\nu(OB)$ et ils n'en assignent aucune à la vibration $\delta_s(BF_3)$. Nous montrerons dans le chapitre suivant que les deux vibrations $\nu(OB)$ et $\delta_s(BF_3)$ sont couplées.

Vers 505 cm^{-1} pour les trois complexes, on trouve une bande infrarouge et une raie Raman dépolarisée, présentant un effet isotopique du bore de 1 à 2 cm^{-1}, que nous attribuons en bon accord avec Begun, Fletcher et Palko (12) aux deux composantes non séparées de la vibration

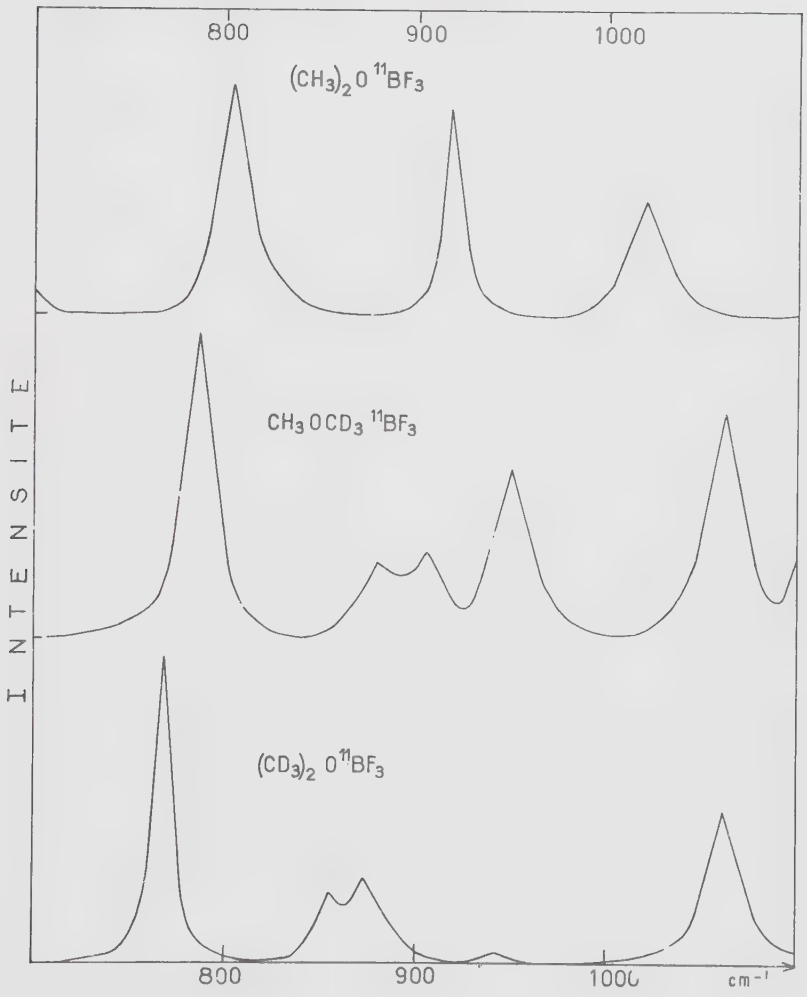


Fig. 7 - Comparaison, entre 700 et 1100 cm^{-1}, des spectres Raman des complexes du fluorure de bore 11 avec les éthers $(CH_3)_2O$, CH_3OCD_3 et $(CD_3)_2O$.

- Les deux spectres extrêmes sont reproduits d'après (12).

$\delta_d(BF_3)$.

Entre 250 et 500 cm^{-1}, nous attendons surtout la vibration $\nu(OB)$ et la vibration de déformation $\delta(COC)$. Cette dernière se trouve, pour les molécules libres $(CH_3)_2O$ et $(CD_3)_2O$, à 420 et 365 cm^{-1} (58, 92) et nous l'avons observée dans l'éther libre CH_3OCD_3 à 390 cm^{-1}. Pour chaque complexe, les spectres infrarouges présentent trois bandes à l'état liquide : l'une d'elles, vers 340 cm^{-1}, est relativement intense ; les deux autres, de très faible intensité, n'apparaissent qu'en épaulement vers 310 et 480 cm^{-1}. La bande vers 340 cm^{-1} correspond à une raie Raman dépolarisée (12) et sa fréquence diminue légèrement par substitution de l'hydrogène par le deutérium ; nous l'attribuons à un balancement A" mettant en jeu les angles $\widehat{BOC}$ et probablement aussi $\widehat{FBO}$ du squelette. Les deux autres, vers 310 et 480 cm^{-1} correspondent selon Begun, Fletcher et Palko à des raies Raman polarisées. Elles sont situées de part et d'autre de la bande $\delta(COC)$ des éthers libres et, comme cette dernière, ont des fréquences qui diminuent progressivement par substitution du deutérium à l'hydrogène. Nous pensons qu'elles sont dues aux vibrations $\nu(OB)$ et $\delta(COC)$, d'espèce A', fortement couplées. La fréquence qui correspondrait au groupement OBF_3 mécaniquement isolé serait probablement voisine de 390 cm^{-1}, avec un effet isotopique du bore très faible.

Dans cette analyse, nous avons admis que l'on pouvait interpréter les spectres de vibration du squelette $COCBF_3$ en termes de vibrations de groupe. On sait cependant que cela ne constitue qu'une description approximative des diverses vibrations normales ; c'est en particulier le cas pour le groupement OBF_3, ainsi que nous le montrerons dans le chapitre suivant. Aussi préférons-nous, dès maintenant, substituer pour ce groupement aux désignations $\nu_s(BF_3)$, $\delta_s(BF_3)$ et $\nu(OB)$ des trois vibrations symétriques par rapport à l'axe ternaire et $\nu_d(BF_3)$, $\delta_d(BF_3)$ et $r(BF_3)$ des trois vibrations dégénérées, les notations ν_1, ν_2, ν_3 et ν_4, ν_5, ν_6 respectivement. Notre interprétation du spectre du squelette $COCBF_3$ des trois complexes à l'état liquide est schématiquement résumée sur la figure 8 à

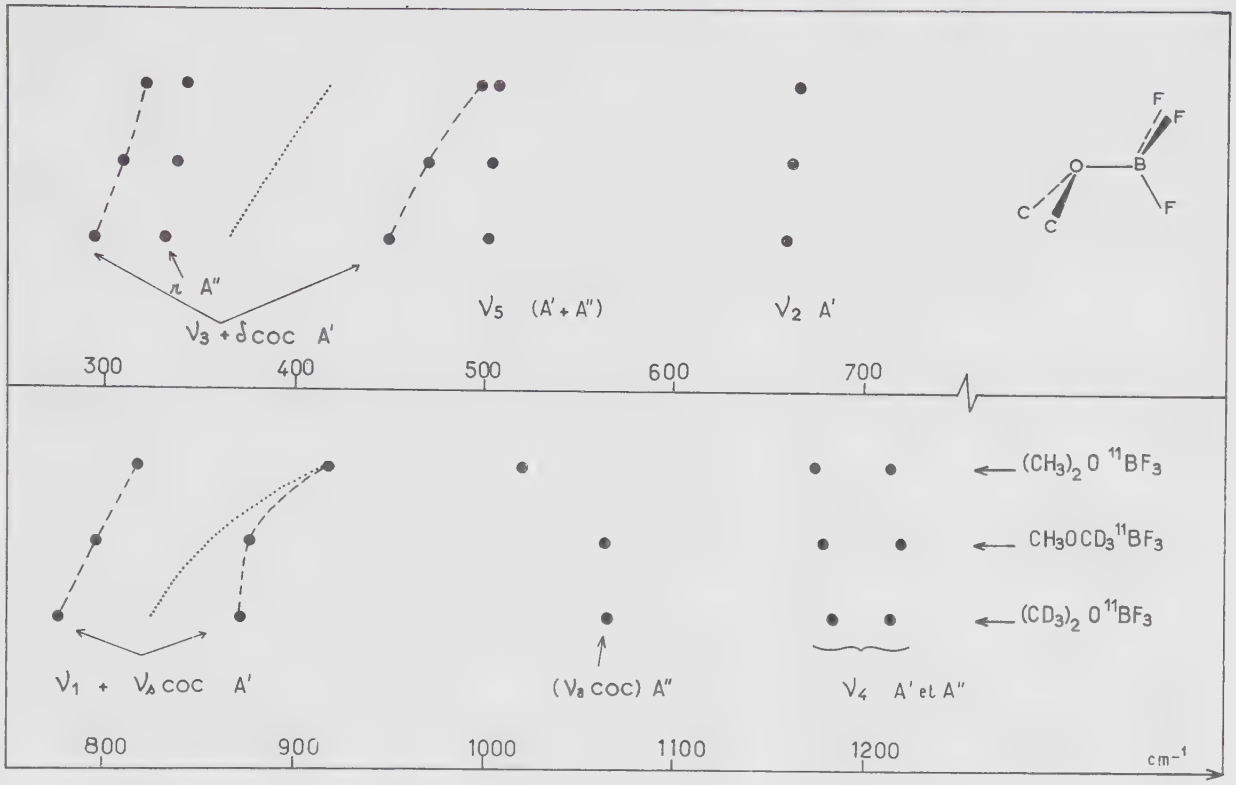


Fig. 8 - Comparaison et attribution des fréquences de vibration du squelette $COC^{11}BF_3$ des complexes $(CH_3)_2OBF_3$, $CH_3OCD_3BF_3$ et $(CD_3)_2OBF_3$.

- Le trait interrompu montre l'évolution des fréquences des vibrations couplées ν_3 et δ(COC), ν_1 et ν_s(COC). L'évolution des fréquences δ(COC) et ν_s(COC) des éthers libres est rappelée en pointillé.

l'aide de ces notations.

C - Vibrations des groupes méthyles CH_3 et CD_3

Les vibrations des groupes CH_3 et CD_3 sont mieux observées à l'état liquide dans le spectre Raman que dans le spectre infrarouge où elles sont souvent masquées par les absorptions intenses du groupement BF_3 très polaire. Néanmoins, dans le spectre infrarouge à l'état solide à basse température, la plupart de ces vibrations peuvent être observées par suite de l'affinement des bandes et d'une diminution des intensités relatives de celles du groupement BF_3.

Considérons en premier lieu les vibrations de déformation $\delta(CH_3)$ et $\delta(CD_3)$. Pour le complexe $(CH_3)_2OBF_3$, comme pour $(CH_3)_2OAlBr_3$, les six vibrations $\delta(CH_3)$ sont actives et attendues entre 1400 et 1500 cm^{-1}. A l'état liquide, on observe une seule bande infrarouge à 1470 cm^{-1} et une seule raie Raman à 1459 cm^{-1} (12). A l'état solide, on distingue cinq maxima d'absorption infrarouge entre 1425 et 1480 cm^{-1} qui peuvent correspondre à cinq de ces vibrations, si l'on suppose que la multiplicité des bandes ne résulte pas d'un effet de cristal.

Pour le composé CH_3OCD_3, une seule bande est observée à l'état liquide vers 1460 cm^{-1}, tant en absorption qu'en diffusion. A l'état solide, on met en évidence quatre maxima, alors que trois déformations $\delta(CH_3)$ existent seulement. Nous situons à 1456 et 1469 cm^{-1} les deux vibrations antisymétriques $\delta_a(CH_3)$ et attribuons les deux bandes à 1438 et 1446 cm^{-1} à la vibration $\delta_s(CH_3)$ éclatée par effet de cristal. On attend également pour ce composé, trois vibrations de déformation $\delta(CD_3)$ entre 1050 et 1100 cm^{-1}. A l'état liquide, une bande apparaît vers 1100 cm^{-1}, en diffusion et en absorption, que nous attribuons à la vibration symétrique $\delta_s(CD_3)$; à l'état solide, celle-ci éclate en deux composantes par effet de cristal, comme la vibration $\delta_s(CH_3)$. Les deux vibrations $\delta_a(CD_3)$ sont masquées, à l'état liquide, par la bande $\nu_a(COC)$ à 1065 cm^{-1} ; à l'état solide, trois maxima sont observés à 1045, 1060 et 1070 cm^{-1} : nous faisons correspondre

le premier à la vibration $\nu_a(COC)$ abaissée par changement d'état physique d'une vingtaine de cm^{-1} comme pour le complexe $(CH_3)_2OBF_3$, et les deux autres aux deux déformations $\delta_a(CD_3)$.

Enfin, pour le composé $(CD_3)_2OBF_3$, rappelons que Begun, Fletcher et Palko assignent deux bandes à 1129 et 1065 cm^{-1} aux déformations $\delta(CD_3)$ (12) ; Nous proposons d'attribuer celle de plus haute fréquence à une vibration symétrique $\delta_s(CD_3)$; l'autre nous semble due à la vibration $\nu_a(COC)$ qui masque les déformations $\delta_a(CD_3)$.

Notre interprétation des spectres des déformations $\delta(CH_3)$ et $\delta(CD_3)$ est cohérente avec celle que Perchard, Forel et Josien ont faite pour les éthers libres $(CH_3)_2O$ et CH_3OCD_3 (92) à condition toutefois d'inverser les attributions qu'ils avaient proposées pour les vibrations $\nu_a(COC)$ et $\delta_s(CD_3)$ du dernier composé. Ces auteurs sont d'ailleurs maintenant en accord avec cette nouvelle attribution (95). Notons en outre que les rapports des fréquences $\delta(CH_3)/\delta(CD_3)$ dans les complexes (1,31 pour la déformation symétrique et 1,37 pour les déformations antisymétriques) sont proches des valeurs théoriques de Krimm (60).

Examinons maintenant les balancements des groupes méthyles CH_3 et CD_3. On attend les quatre vibrations $r(CH_3)$ du complexe $(CH_3)_2OBF_3$ entre 1100 et 1300 cm^{-1}. A l'état liquide, cette région du spectre infrarouge est masquée par les absorptions très intenses des vibrations $\nu_d(BF_3)$; en Raman, deux raies très faibles sont observées à 1150 et 1264 cm^{-1} (12). A l'état solide, quatre bandes d'absorption infrarouge à 1144, 1158, 1185 et 1268 cm^{-1} se détachent sur le massif $\nu_d(BF_3)$. Nous les attribuons aux quatre balancements $r(CH_3)$ dont les fréquences sont très proches de celles que nous avons relevées pour le complexe $(CH_3)_2OAlBr_3$. Comme pour ce dernier composé, ces bandes doivent correspondre, dans l'ordre des fréquences croissantes, aux balancements B_1, A_2, B_2, A_1 de l'éther libre. Rappelons que Begun, Fletcher et Palko ont situé sans discussion les quatre vibrations $r(CH_3)$ à 1150 cm^{-1} (12).

Pour le composé $CH_3OCD_3BF_3$, les deux vibrations $r(CH_3)$ ne sont pas observées sur les spectres infrarouge et Raman du liquide. A l'état solide

l'absorption intense vers 1225 cm^{-1} doit correspondre au balancement $r(CH_3)$ de l'éther libre à 1209 cm^{-1}(92), l'autre peut être située à 1167 cm^{-1}. Pour les vibrations $r(CD_3)$, l'une est bien observée sur tous les spectres vers 950 cm^{-1}, très proche de la vibration correspondante de la molécule libre (92) ; l'autre, à 900 cm^{-1} pour l'éther CH_3OCD_3 libre, est masquée sur le spectre infrarouge du complexe liquide par une bande due au groupement OBF_3 ; elle apparaît cependant à 905 cm^{-1}, sur les spectres infrarouges des complexes solides et sur le spectre Raman du composé $CH_3OCD_3\ ^{11}BF_3$ (fig.6). Les rapports des fréquences $r(CH_3)/r(CD_3)$ sont très voisins du rapport théorique, 1,29, donné par Krimm (60).

Pour le complexe $(CD_3)_2OBF_3$, Begun, Fletcher et Palko ont situé l'ensemble des quatre balancements $r(CD_3)$ à 874 cm^{-1} (12). A partir de leurs données expérimentales, nous proposons de faire correspondre à trois des balancements $r(CD_3)$ les raies Raman à 855, 874 et 945 cm^{-1} (12) (fig.7).

\+

\+ \+

L'analyse présentée dans ce chapitre montre que le spectre du composé d'addition du fluorure de bore avec l'éther méthylique est moins simple que celui des complexes du sulfure et du séléniure de méthyle car la masse relativement faible de l'oxygène rend possible des couplages mécaniques entre vibrations des groupements OBF_3 et $(CH_3)_2O$. Néanmoins, grâce à notre étude des complexes $(CH_3)_2SeBF_3$, $(CH_3)_2SBF_3$ et $(CH_3)_2OAlBr_3$ et à des travaux récents relatifs aux éthers $(CH_3)_2O$, CH_3OCD_3 et $(CD_3)_2O$, l'examen dans différents états physiques, des spectres infrarouges et Raman des six variétés isotopiques obtenues par substitution du groupe CD_3 au groupement CH_3 et du bore 10 au bore 11, nous a permis de proposer une interprétation beaucoup plus fondée et beaucoup plus complète que celle de Begun, Fletcher et Palko.

Nous avons montré notamment que les deux vibrations symétriques ν_1 et ν_3 du groupement OBF_3 sont couplées respectivement avec les deux vi-

brations ν_s(COC) et δ(COC) de l'éther. En revanche, les vibrations ν_2, ν_4 et ν_5 sont peu perturbées mécaniquement.

Nous avons pu également attribuer la plupart des vibrations de déformation et de balancement des groupements CH_3 et CD_3.

Contrairement aux vibrations ν(CSeC) et ν(CSC) des composés $(CH_3)_2SeBF_3$ et $(CH_3)_2SBF_3$, les fréquences ν_s(COC) et ν_a(COC) sont très abaissées par complexation de l'éther avec le fluorure de bore comme avec le chlorure ou le bromure d'aluminium. Avec le fluorure de bore et malgré les couplages, on peut estimer ces abaissements à une trentaine et une centaine de cm^{-1} à l'état liquide, ce qui traduit un affaiblissement notable des liaisons CO. Ce résultat est en bon accord avec l'allongement de 0,03 Å de cette liaison dans le complexe (11) et avec le fait que ce dernier est un bon agent de méthylation.

C H A P I T R E III

COMPARAISON DES SPECTRES DE VIBRATION DE DIVERS GROUPEMENTS XBF_3

Dans ce chapitre, les spectres des groupements XBF_3 (X = Se,S,O) des complexes que nous venons d'étudier sont comparés à ceux des ions OBF_3^{--} et BF_4^- et au spectre de la molécule BF_3 libre. L'ensemble des données que nous considérons est réuni dans le tableau VII.

Les valeurs données dans ce tableau appellent quelques remarques. Pour le complexe de l'éther méthylique, le couplage mécanique existant entre les vibrations ν_1 et ν_3 du groupement OBF_3 et les vibrations $\nu_s(COC)$ et $\delta(COC)$ de l'éther rend la comparaison difficile ; nous avons surmonté cette difficulté en utilisant les fréquences ν_1 et ν_3 du groupement OBF_3 mécaniquement isolé, évaluées comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent ; certes, une telle évaluation n'est pas très précise, mais elle nous paraît suffisante pour les rapprochements que nous voulons faire. En outre, pour faciliter la comparaison avec les complexes qui conservent la symétrie d'ordre trois, nous avons adopté pour la fréquence ν_4 des complexes R_2XBF_3, la valeur moyenne des deux composantes résultant de la levée de dégénérescence.

Pour le groupement NBF_3, nous avons pris les résultats récents de Savodny et Goubeau (98) sur les composés $(CH_3)_3N^{11}BF_3$, $H_3N^{11}BF_3$ et $D_3N^{11}BF_3$ et avons utilisé les données de Amster et Taylor (5) concernant l'effet de la substitution isotopique du bore. En outre, nous avons été amenés à enregistrer le spectre infrarouge du complexe CH_3CNBF_3 qui n'était pas connu ; l'attribution des bandes correspondant aux vibrations du groupement NBF_3 se fait facilement à partir du spectre de l'acétonitrile et de l'ensemble de nos résultats.

TABLEAU VII - Fréquences et effets isotopiques du bore des six vibrations fondamentales de groupements XBF_3 divers.

Composé \ Vibration	ν_6 (E)	ν_3 (A_1)	ν_5 (E)	ν_2 (A_1)	ν_1 (A_1)	ν_4 (E)	$\nu_4 - \nu_1$	Réf.
BF_3 Gaz			480 2	691 29	888 0	1454 51	566	116
BF_3 Liquide			487,5 1,5	661 24	880 0	1416 51	536	107,83
BF_3 Solide			477 1	632 27	878 0	1405 52	527	32
CH_3FBF_3 Liquide			487,5 1,5	617 21		1424 51		83
Me_2OBF_3 Gaz	330 (b)		495 (b)	610 16	(835) 7	1255 50	420	(a)
Me_2OBF_3 Liquide	340 0	(390)	505 2	660 12	(850) 15	1200 45	350	(a), 12
Me_2OBF_3 Solide	(335) 1	(420)	510 2	685 5	(860) ~18	(1190)	330	(a)
$(CH_3)_2SBF_3$ Solution				610	820	1196	376	(a)
$(CH_3)_2SBF_3$ Liquide		310	469 2	622 ~15	828 10	1180 45	352	(a)
$(CH_3)_2SBF_3$ Solide		340 0	469 1,5	628 12	835 ~15	1160 45	325	(a)
$(CH_3)_2SeBF_3$ Solide		256 0	461 2	618 12	812 ~13	1166 40	354	(a)
CH_3CNBF_3	310	420	515	~ 640	~850	~ 1180	330	(a)
$(CH_3)_3NBF_3$	320	464 1	531 3	695 5	932 25	1139 {23 ? 40}	207	4,5,98
D_3NBF_3	304	450 0	486 2	710 2	955 33	1141 39	186	4,98
H_3NBF_3	320 0	461 0	508 0	738 1	982 32	1138 36	156	4,98
OBF_3^{--}	384	464	530	768	1048	1085 40	37	73
BF_4^-	370	535 0		780 0	1085 40		0	3,48,59

Les fréquences sont celles du composé du bore 11 et les effets isotopiques les différences $\nu(^{10}B) - \nu(^{11}B)$

(a) Présent travail

(b) Extrapolé à partir de l'effet de solvant (chapitre V, fig. 17).

( ) Valeurs estimées.

Pour l'ion OBF_3^{--}, nous avons reporté les valeurs proposées par Long et Bailey (73) à l'exception cependant de la fréquence ν_4. En effet, ces auteurs la situent à 1376 cm^{-1}, ce qui implique que la vibration correspondante soit intense en Raman et faible en infrarouge (73), alors qu'à partir de nos résultats on prévoit le contraire. Nous proposons de lui attribuer pour les variétés $O^{11}BF_3$ et $O^{10}BF_3$ les bandes infrarouges à 1085 et 1125 cm^{-1}. L'ordre de grandeur de ces fréquences et de l'effet isotopique est d'ailleurs beaucoup plus proche de celui que l'on attend.

Quant à l'ion BF_4^-, nous avons fait la moyenne des valeurs trouvées dans la littérature pour les fluoroborates alcalins (59) (3) (48). Compte tenu de la correspondance entre les espèces de symétrie des groupes Td et C_{3v}, nous assimilons respectivement les deux vibrations triplement dégénérées de cet ion aux vibrations superposées ν_1 et ν_4 d'une part, ν_3 et ν_5 d'autre part. Quant aux modes totalement symétrique et doublement dégénéré, il convient de les rapprocher des vibrations ν_2 et ν_6.

On trouve aussi, dans le tableau VII, les fréquences de la molécule BF_3 libre. Pour la comparaison, nous appelons ν_4 et ν_5 les deux vibrations dégénérées et ν_1 et ν_2 les deux vibrations symétriques par rapport à l'axe A_3. Quant aux fréquences ν_3 et ν_6, elles sont nulles pour la molécule isolée.

Sur la figure 9, nous avons tenté de représenter les variations de fréquence des vibrations de même symétrie quand la force de la liaison BX change. Nous n'avons considéré que les groupements XBF_3 dans lesquels la masse de l'atome X est proche de celle du fluor ; les valeurs correspondantes aux groupements SBF_3 et $SeBF_3$ en sont donc exclues. En abscisse, sont portées les fréquences des six vibrations XBF_3 ; l'ordonnée est constituée par la différence des fréquences $\nu_4 - \nu_1$ qui varie beaucoup selon la nature du composé. Cette différence est de 565 cm^{-1} pour la molécule BF_3 isolée, à l'état gazeux, c'est-à-dire quand la liaison BX est inexistante ; elle devient égale à zéro pour l'ion BF_4^-, où toutes les liaisons sont identiques avec une constante de force de $5{,}3.10^5$ dyne cm^{-1} (48) (49) ; elle est intermédiaire pour les complexes des amines où la constante de

force BN est voisine de $3,5.10^5$ dyne cm^{-1} (98) (113). La différence $\nu_4 - \nu_1$ nous paraît donc assez représentative de la force de la liaison de coordination.

Le graphique ainsi obtenu montre une variation régulière des fréquences. Ceci peut être utilisé comme critère d'attribution ; ainsi, par exemple, si l'on y porte les résultats de Luther, Mooth et Radwitz (74) sur les complexes avec la pyridine, la quinoléine et l'isoquinoléine, on est inévitablement conduit à modifier les attributions proposées par ces auteurs, de trois bandes vers 700, 900 et 1100 cm^{-1} dues au groupement NBF_3, qu'il convient d'assigner aux vibrations ν_2, ν_1 et ν_4 respectivement. Nous allons voir, en outre, que ce graphique permet une discussion des modes de vibration et une mise en évidence de diverses corrélations entre le spectre infrarouge et la structure des complexes. Nous introduirons ensuite dans la comparaison les complexes du sulfure et du séléniure de méthyle.

A - Modes de vibrations d'un groupement XBF_3 en fonction de la force de la liaison BX pour des atomes X de masse voisine.

La vibration ν_4, dans le fluorure de bore libre, est une vibration de valence dégénérée par rapport à l'axe ternaire ; dans l'ion BF_4^-, elle est la composante doublement dégénérée de la vibration triplement dégénérée (55). Elle correspond donc à des modes voisins pour tous les composés qui s'échelonnent sur notre graphique du fluorure de bore à l'ion BF_4^- et l'on observe bien que l'effet de la substitution isotopique du bore reste toujours approximativement le même. La diminution progressive de fréquence résulte surtout de la diminution de la constante de force BF.

La vibration ν_1 correspond, pour le fluorure de bore libre, à la vibration symétrique $\nu_s(BF_3)$ et devient, pour les complexes XBF_3, une vibration de valence mettant en jeu non seulement les liaisons BF mais également la liaison BX puisque, dans l'ion BF_4^-, elle est la composante symétrique par rapport à l'axe A_3 de la vibration de valence triplement dégénérée. On note dans ce cas, une transformation du mode de vibration en fonction de la force de la liaison BX, comme l'atteste d'ailleurs l'évolution progressive de l'ef-

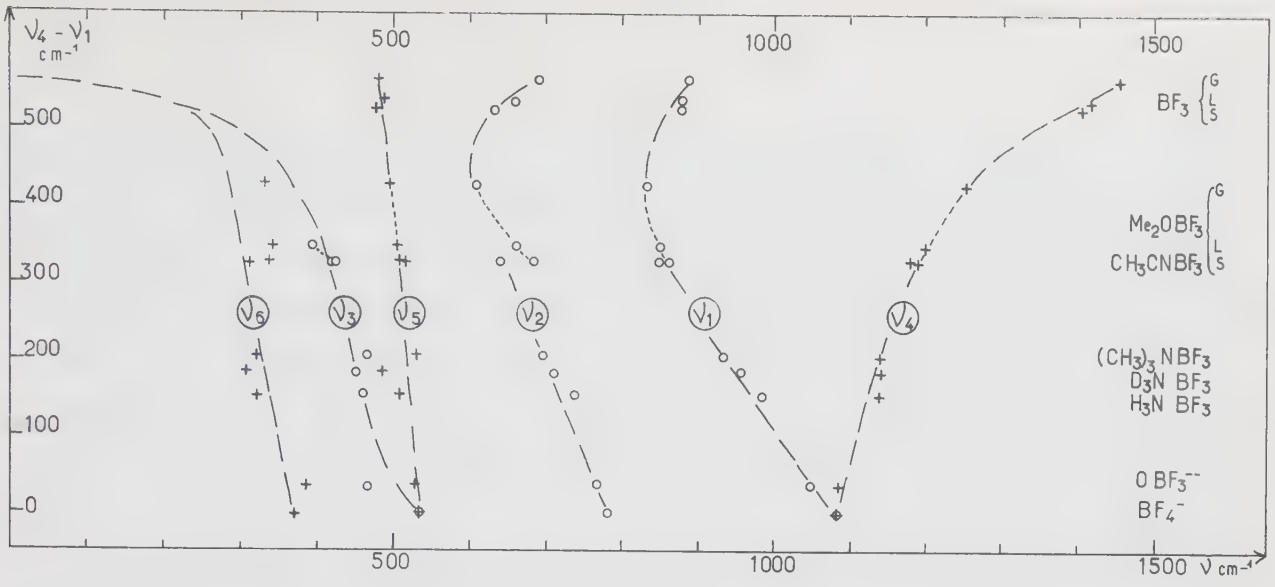


Fig. 9 - Comparaison des fréquences de vibration de divers groupements $X^{11}BF_3$.

* Les fréquences des vibrations symétriques par rapport à l'axe ternaire sont notées (o), celles des vibrations dégénérées (+).

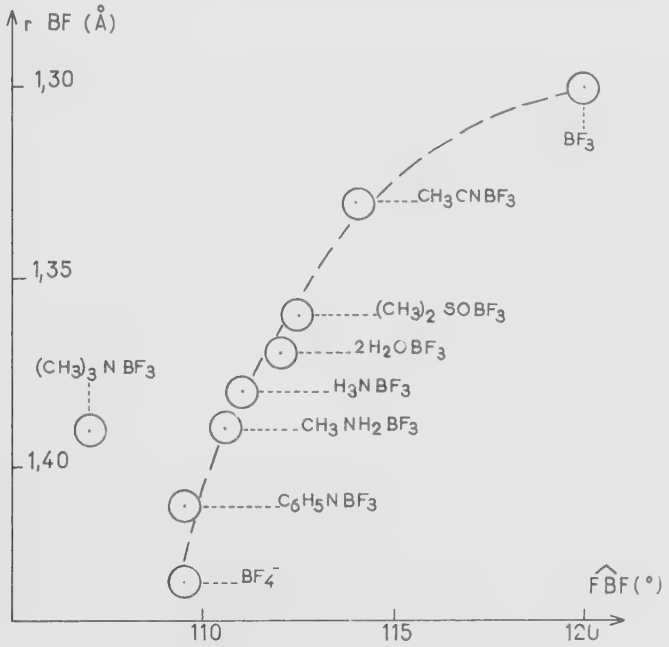


Fig. 10 - Relation entre les valeurs moyennes des angles FBF et des longueurs de liaison BF dans divers composés XBF_3.

- Références : BF_3 (84) ; CH_3CNBF_3 (53) ; $(CH_3)_2SOBF_3$ (72 p. 72) ; $2H_2OBF_3$ (9) ; H_3NBF_3 (54) ; $CH_3NH_2BF_3$ (44) ; $C_6H_5NBF_3$ (121) ; $(CH_3)_3NBF_3$ (45) ; BF_4^- (91).

fet isotopique du bore qui passe de 0 à 40 cm^{-1}. L'abaissement puis l'augmentation de la fréquence résultent des effets opposés dus à la diminution de la constante de force BF et au changement de forme de la vibration.

La vibration ν_2 qui, dans le fluorure de bore, est la déformation symétrique hors du plan, devient, dans l'ion BF_4^-, la vibration de valence totalement symétrique. Cette évolution est attestée à nouveau par la variation de l'effet isotopique du bore qui passe de 30 à 0 cm^{-1}. Pour les divers composés d'addition, il s'agit donc là d'un mode complexe mettant en jeu à la fois les mouvements de valence et de déformation du groupement BF_3 et l'élongation de la liaison de coordination. Dans les complexes des amines, on admet d'ailleurs que ce mode peut être approximativement représenté par le schéma (98) car, par compensation électrique, la vibration devient faible en infrarouge et s'observe essentiellement en Raman (4, 5, 50).

La vibration ν_5 conserve toujours un caractère de déformation dégénérée du groupement BF_3 avec un effet isotopique du bore très faible.

La vibration ν_3, qui n'existe pas pour le fluorure de bore libre, correspond pour les complexes faibles à la vibration de valence $\nu(X - BF_3)$ et prend progressivement un caractère de déformation symétrique du groupement BF_3 puisque, dans l'ion BF_4^-, elle est la composante symétrique, par rapport à l'axe A_3, de la vibration de déformation triplement dégénérée.

Quant à la vibration ν_6, elle est dans tous les cas une déformation doublement dégénérée des angles $\widehat{XBF}$. Notons que, pour le complexe de l'éther, les points que nous avons figurés s'écartent de la courbe ν_6 ; comme nous l'avons déjà signalé, la bande vers 350 cm^{-1} qui leur correspond ne doit pas être attribuée à un mode ν_6 pur du groupement OBF_3 mais à une déformation du squelette mettant en jeu à la fois les angles $\widehat{COB}$ et $\widehat{OBF}$.

Cette discussion nous permet de préciser et de nuancer les attributions que nous avons proposées au chapitre précédent pour le groupement OBF_3, qui s'appuient trop exclusivement sur la notion de vibration de groupe. Elle montre, en particulier, qu'il faut envisager une participation de l'élongation de la liaison de coordination OB aux trois modes ν_1, ν_2 et ν_3. Néanmoins, étant donnée la position des points sur le graphique et l'écart relativement important des fréquences ν_4 et ν_1, on peut penser que ce

mouvement intervient peu dans le mode ν_1 ; par contre, il participe probablement de façon notable, non seulement au mode ν_3 mais aussi au mode ν_2. Cette attribution implique, en bon accord avec diverses propriétés physico-chimiques des complexes des amines et des éthers, que la constante de force BO soit inférieure à la constante de force BN qui, rappelons-le, serait voisine de $3,5.10^5$ dyne.cm^{-1}. Seul un calcul permettrait maintenant une nouvelle progression dans la compréhension des spectres.

B - Comparaison de la structure et des fréquences de vibration de divers groupements XBF_3 pour des atomes X de masses voisines.

Soulignons tout d'abord une corrélation entre les paramètres géométriques caractérisant la structure des différents complexes du fluorure de bore. En effet, quand l'atome donneur est l'azote, on a montré que lorsque la longueur BN diminue, les liaisons BF, mesurant 1,30 Å dans la molécule BF_3 libre (84) tendent vers la valeur 1,43 Å qu'elles ont dans l'ion BF_4^- (91) ; en même temps, les angles $\widehat{FBF}$ passent de 120° à 109° (44, 45, 53, 54, 121). Les corrélations entre angle $\widehat{FBF}$ et longueur de liaison BF peuvent être étendues à d'autres groupements XBF_3, comme le suggère la figure 10.

Le graphique que nous avons présenté (Fig.9) qui traduit croyons-nous l'influence de la force de la liaison de coordination sur l'ensemble des fréquences XBF_3 devrait donc traduire aussi l'évolution des paramètres structuraux quand on passe du fluorure de bore à l'ion BF_4^-. Rappelons que Cook avait trouvé une relation entre la fréquence $\nu_d(BF_3)$ (ν_4) et ces paramètres pour quelques complexes du fluorure de bore avec des molécules azotées. Il avait montré aussi que la même fréquence était reliée, pour les complexes des molécules carbonylées, au potentiel d'ionisation de ces dernières (23).

En ce qui concerne le complexe de l'éther méthylique à l'état gazeux, nous avons déjà indiqué que Bauer, Finlay et Laubengayer ont trouvé une longueur de liaison BF de 1,43 Å et un angle de 109° (10, 11). Ces déterminations déjà anciennes nous paraissent douteuses à la lueur de notre graphique. On attendrait en effet un angle $\widehat{FBF}$ supérieur à 114° et une

longueur BF de l'ordre de 1,33 Å qui sont les valeurs trouvées avec l'acétonitrile (54). Rappelons que pour les complexes des amines qui sont plus forts, les angles $\widehat{FBF}$ sont généralement proches de 111° et les longueurs BF voisines de 1,39 Å . Enfin on remarque que la comparaison des fréquences du complexe $(CH_3)_2OBF_3$ à l'état gazeux, liquide ou solide suggère une assez forte influence de l'état physique sur la structure du groupement OBF_3. L'étude de ce phénomène fait l'objet du chapitre V.

C - Comparaison des groupements OBF_3, SBF_3 et $SeBF_3$ -

Si l'on porte sur le graphique de la figure 9 les points correspondants aux complexes du sulfure et du séléniure de méthyle, on constate que ceux-ci sont systématiquement déplacés vers les basses fréquences par rapport aux courbes, en particulier celui de la vibration ν_3. C'est ce que l'on pouvait prévoir en tenant compte uniquement de l'effet de masse. Rappelons que pour ces complexes, contrairement au cas des composés d'addition de l'éther, les modes ν_1 et ν_2 correspondent essentiellement aux vibrations de valence et de déformation symétriques du groupement BF_3 et le mode ν_3 à la vibration de valence $\nu(X - (BF_3))$.

On peut remarquer que la différence des fréquences ν_1 et ν_4 est très voisine de celle observée avec le complexe de l'éther méthylique liquide, ce qui suggère que les paramètres structuraux -longueur de liaison BF, angle $\widehat{FBF}$ et force de la liaison de coordination- sont du même ordre de grandeur pour les trois composés.

\+

\+ \+

En résumé, la comparaison des spectres d'une série de complexes du fluorure de bore nous a conduit à préciser les modes de vibrations du groupement OBF_3 dans le composé d'addition de l'éther méthylique. Elle confirme que la vibration ν_1 a un caractère prépondérent $\nu_s(BF_3)$ et que les

vibrations ν_4 et ν_5 sont respectivement des mouvements de valence et de déformation presque purs. Il n'en est pas de même des vibrations ν_2 et ν_3 qui résultent d'un couplage des mouvements de valence ν(OB) et de déformation $\delta_s(BF_3)$. Il n'y a donc pas de vibration ν(OB) pure.

Le couplage correspondant pour les groupements SBF_3 et $SeBF_3$ est beaucoup plus faible car les fréquences ν(SeB) et ν(SB) sont plus basses, par suite de la masse relativement élevée des atomes de soufre et de sélénium.

La comparaison des spectres suggère en outre, que la force de la liaison de coordination et la structure du groupement BF_3 sont voisines dans les complexes de l'oxyde, du sulfure et du séléniure de méthyle.

Seul un calcul permettrait maintenant d'obtenir de nouvelles précisions sur les modes de vibration et de déterminer la constante de force des liaisons de coordination. Il demanderait toutefois une connaissance de la structure géométrique précise de ces complexes.

C H A P I T R E IV

SPECTRE DE VIBRATION, ENTRE 400 ET 1500 CM^{-1}, DES COMPOSES D'ADDITION DU FLUORURE DE BORE AVEC L'OXYDE ET LE SULFURE D'ETHYLE, LE TETRAHYDROFURANE ET LE TETRAHYDROTHIOPHENE

Les spectres des complexes du fluorure de bore avec l'éther éthylique, le sulfure d'éthyle, le tétrahydrofurane et le tétrahydrothiophène ne sont pas simples et nous ne disposons pas de données suffisantes pour en faire une analyse exhaustive. Nous centrerons essentiellement notre discussion sur la recherche des absorptions mettant en jeu d'abord le groupement SBF_3, ensuite le groupement OBF_3, comme prolongement des résultats obtenus dans les chapitres précédents.

A - Complexes du sulfure d'éthyle et du tétrahydrothiophène.

Les spectres infrarouges des deux complexes $(C_2H_5)_2SBF_3$ et $C_4H_8SBF_3$ au bore naturel et des sulfures libres sont présentés sur les figures 11 et 12. Le complexe $(C_2H_5)_2SBF_3$ avait déjà été étudié par Slick entre 1300 et 600 cm^{-1} (105) ; nos résultats sont en accord avec les siens.

On trouve, comme pour le composé d'addition du sulfure de méthyle, les quatre bandes caractéristiques du groupement BF_3 complexé vers 1180, 820, 620 et 465 cm^{-1} (tableau VIII) ainsi qu'on pouvait le prévoir en l'absence de couplage mécanique avec les vibrations propres des sulfures. Les fréquences varient peu entre les trois complexes, ce qui suggère en outre que les interactions donneur-accepteur y sont très voisines.

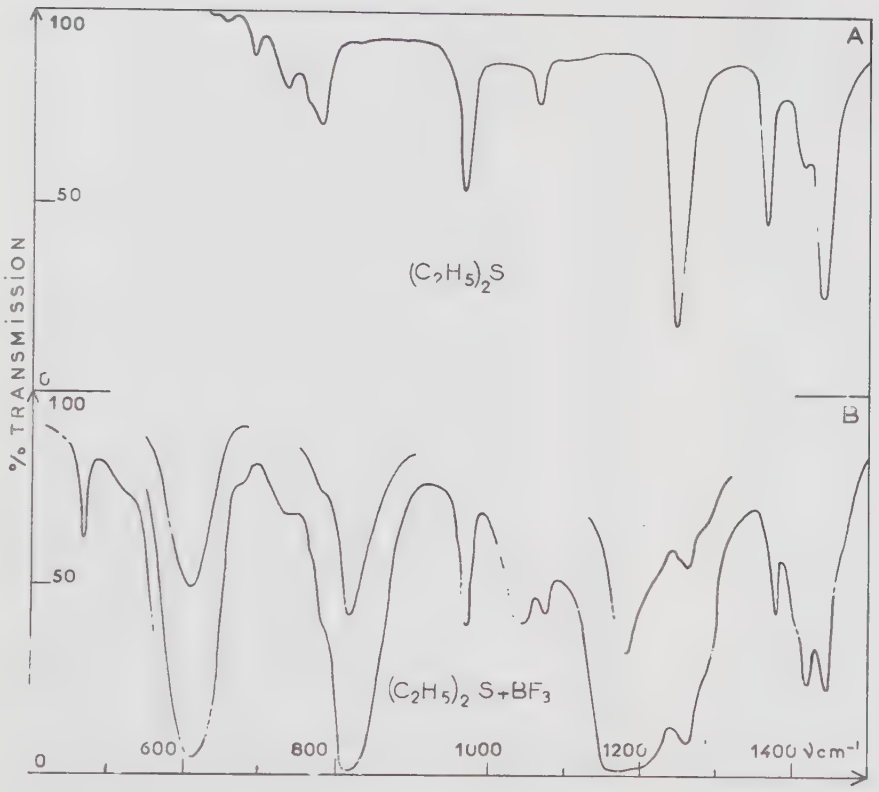


Fig. 11 - Spectres infrarouges, entre 400 et 1500 cm^{-1}, du sulfure d'éthyle et du complexe $(C_2H_5)_2SBF_3$ à l'état liquide.

- Le spectre B est celui d'une solution de sulfure d'éthyle saturée en BF_3 correspondant au complexe pratiquement pur. Epaisseurs : 12,5 μ ; repris en film vers 600, 800 et 1200 cm^{-1} ; $\sim$ 70 μ vers 500 cm^{-1}. En pointillé vers 1050 cm^{-1}, légère attaque des faces de KBr par le complexe.

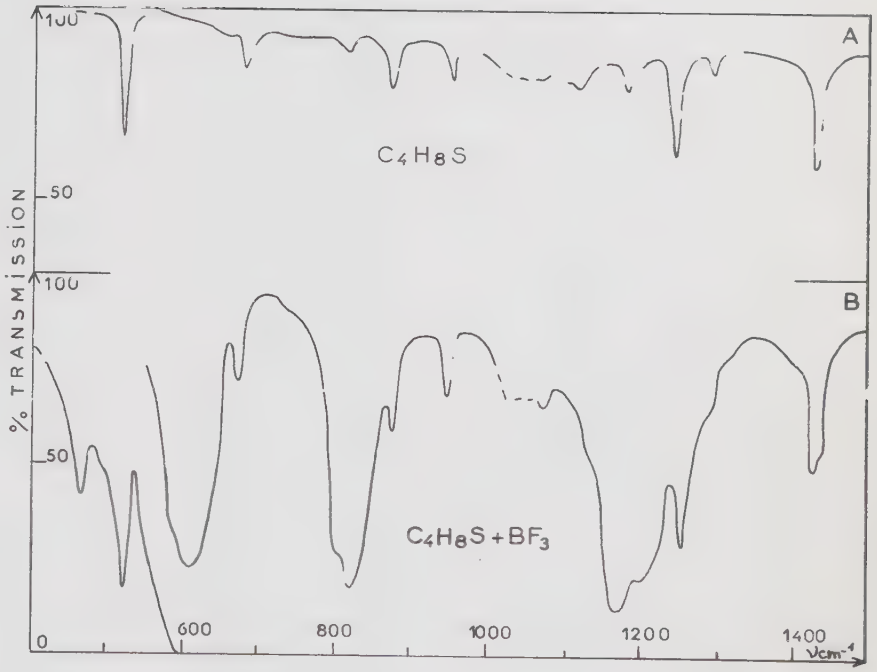


Fig. 12 - Spectres infrarouges, entre 400 et 1500 cm^{-1}, du tétrahydrothiophène et du complexe $C_4H_8SBF_3$ à l'état liquide.

- Le spectre B est celui d'une solution de tétrahydrothiophène saturée en BF_3 correspondant au complexe $C_4H_8SBF_3$ pratiquement pur. Epaisseurs : films ; $\sim$ 70 μ vers 500 cm^{-1}. En pointillé vers 1050 cm^{-1}, légère attaque des faces de KBr par le complexe.

TABLEAU VIII - Comparaison des fréquences de vibration du groupement $^{11}BF_3$ dans les complexes liquides du fluorure de bore avec les sulfures de méthyle, d'éthyle et le tétrahydrothiophène.

	$(CH_3)_2S$	$(C_2H_5)_2S$	C_4H_8S
ν_4	1180	1186	1179
ν_1	828	820	824
ν_2	620	610	610
ν_5	469	467	464

Les vibrations ν_1, ν_2 et ν_4 sont très intenses et masquent en partie les vibrations des groupements R_2S. Néanmoins, pour le complexe $(C_2H_5)_2SBF_3$ une attribution de ces dernières peut être proposée ; nous nous appuyons pour cela sur des interprétations antérieures des spectres de divers composés possédant un groupement éthyle assez isolé mécaniquement, comme par exemple le sulfure d'éthyle (99), l'éthylmercaptan (102), le chlorure d'éthyle (29) ou le propionitrile (33). On peut ainsi attribuer (fig.11) à 1456 et 1387 cm^{-1} les vibrations de déformation $\delta_a(CH_3)$ et $\delta_s(CH_3)$; à 1430 cm^{-1} les déformations $\delta(CH_2)$; vers 1280 cm^{-1}, les mouvements $w(CH_2)$ et $\tau(CH_2)$ de balancement perpendiculaire au plan HCH et de torsion des groupements CH_2 ; à 1054 et 1081 cm^{-1} les deux balancements $r(CH_3)$; à 980 cm^{-1} les vibrations $\nu(CC)$. Entre 700 et 800 cm^{-1} on attend les balancements dans le plan $r(CH_2)$ et les vibrations $\nu_a(CSC)$ et $\nu_s(CSC)$ (99, 100) : on observe bien, au voisinage des deux bandes intenses ν_1 et ν_2, des absorptions très faibles vers 785, 740 et 680 cm^{-1} qui, probablement, leur correspondent respectivement.

B - Complexes de l'éther éthylique et du tétrahydrofurane.

Les spectres infrarouges des composés $(C_2H_5)_2OBF_3$ et $C_4H_8OBF_3$

au bore naturel, que nous avons obtenus à l'état gazeux, liquide et à l'état solide, à -180°C, sont présentés sur les figures 13 et 14. A l'état solide, nous avons relevé, entre plusieurs enregistrements, certaines variations d'intensité et de fréquence qui proviennent probablement de différences dans les conditions de solidification (119). Nos attributions porteront essentiellement sur le spectre des liquides.

Rappelons que Begun et Palko avaient déjà publié les spectres infrarouges et Raman de ces composés à l'état liquide (13) ; nous sommes en bon accord avec leurs résultats expérimentaux. Dans notre discussion, nous utiliserons leurs données sur le spectre Raman et l'effet isotopique du bore et nous montrerons à nouveau qu'il est possible d'accéder sur certains points à une interprétation plus satisfaisante que la leur.

a) Composé $(C_2H_5)_2OBF_3$

Pour ce composé liquide (fig. 13), on retrouve à 500 cm^{-1} la vibration ν_5, à 1165 et 1210 cm^{-1}, les deux composantes de la vibration ν_4 et à 666 cm^{-1}, la vibration ν_2 du groupement $O^{11}BF_3$, presque aux mêmes fréquences que pour le complexe de l'éther méthylique. L'effet de la substitution isotopique du bore, de 2, 45 et 12 cm^{-1} (13) est également la même.

On attend la vibration ν_1 vers 850 cm^{-1} mais, l'analyse de cette région étant plus difficile, nous avons comparé sur la figure 15, le spectre du complexe, celui de l'éther libre à -180°C et celui du composé $(C_2H_5)_2OAlCl_3$. Rappelons que l'éther éthylique possède plusieurs isomères de rotation ; le spectre A est celui de l'isomère de symétrie C_{2v} qui existe seul à basse température (106) (95). Le spectre B est celui du complexe $(C_2H_5)_2OAlCl_3$; sa simplicité suggère l'existence d'un seul conformère que nous admettrons de symétrie C_s ; son attribution peut être faite à partir de l'interprétation proposée par Snyder et Zerbi (106) et confirmée par Perchard (95) du spectre de l'éther libre. En effet, les deux bandes de squelette de symétrie A' et A", correspondant aux deux bandes A_1 et B_1 de l'éther libre (fig. 15), peuvent être identifiées à 765 et à 875 cm^{-1} en considérant les intensités et les abaissements de fréquence provoqués

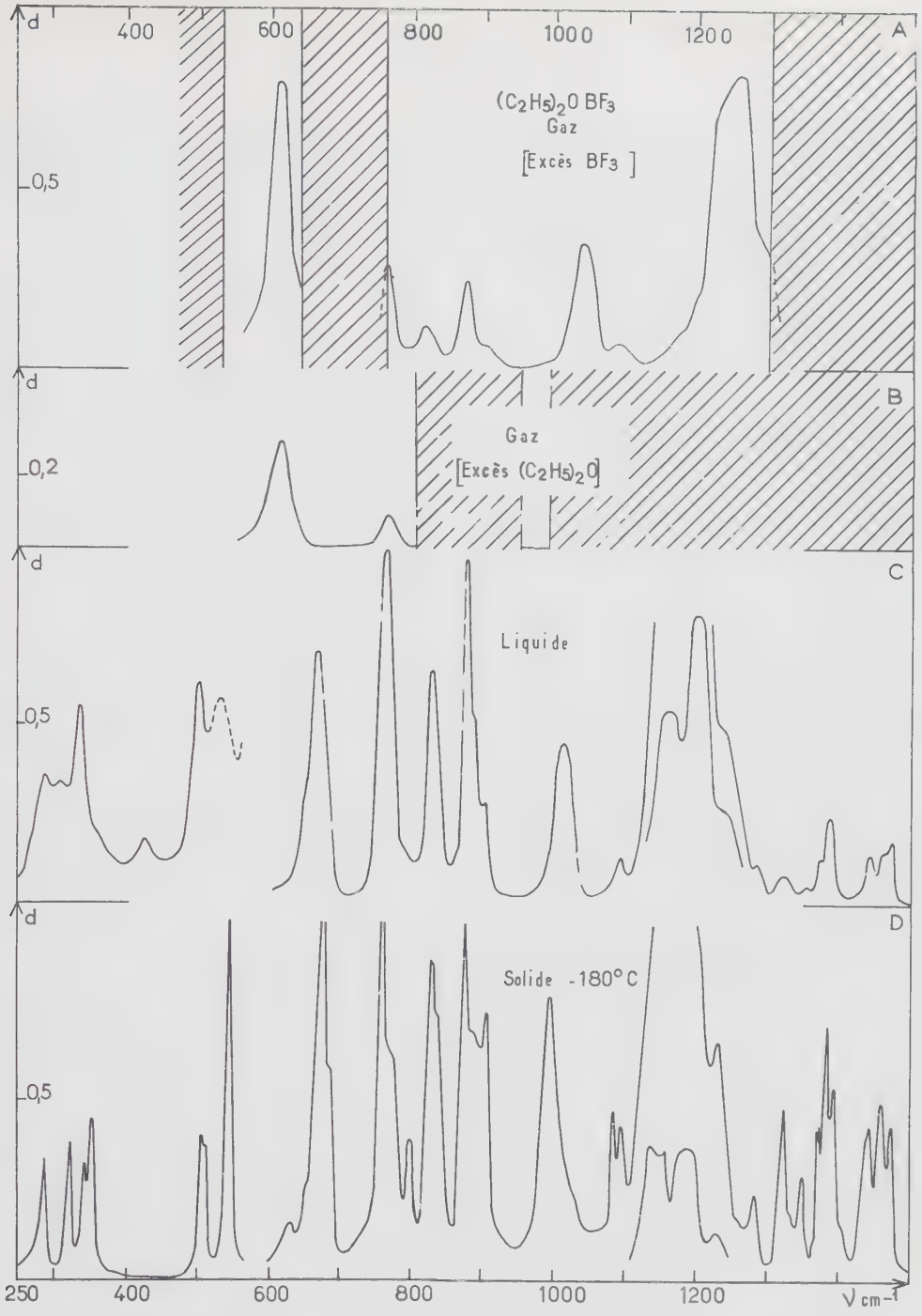


Fig. 13 - Spectres infrarouges, entre 250 et 1500 cm^{-1}, du complexe $(C_2H_5)_2OBF_3$.

- A l'état gazeux : en présence d'un excès de BF_3 (A) ou d'éther (B) absorbant dans les régions hachurées ; température ≈ 85° C ; cuve 5 cm ; pressions initiales (en mm Hg à 20° C) : (A) BF_3 ≈ 850, $(C_2H_5)_2O$ ≈ 55 ; (B) $(C_2H_5)_2O$ ≈ 870 , BF_3 ≈ 25 (estimé).
- A l'état liquide : épaisseur 70 μ entre 250 et 600 cm^{-1} ; films ailleurs.

par la complexation. La vibration $\nu_a(COC)$, de symétrie A", est observée à 1000 cm^{-1}, alors que dans l'éther libre elle se trouve à 1120 cm^{-1}. Enfin les deux balancements $r(CH_2)$ apparaissent peu perturbés.

Une interprétation du spectre du complexe $(C_2H_5)_2OBF_3$ peut alors être proposée (fig. 15, C). Les deux bandes à 903 et 1014 cm^{-1} paraissent dues aux deux vibrations de valence du squelette de l'éther de classe A" ; elles correspondent en effet à des raies dépolarisées en Raman, ne présentent pas d'effet isotopique du bore (13) et sont l'une et l'autre un peu plus élevées qu'avec le complexe $(C_2H_5)_2OAlCl_3$. Rappelons en effet que nous avons déjà observé des abaissements plus forts des bandes de valence $\nu(COC)$ de l'éther méthylique par complexation avec le chlorure ou le bromure d'aluminium qu'avec le fluorure de bore. Dans la région où l'on attend la vibration ν_1, trois bandes intenses vers 760, 830, et 880 cm^{-1} ont un effet isotopique du bore de 2,2 et 8 cm^{-1} (13). Nous sommes conduits à les attribuer à des modes résultant du couplage de cette vibration avec non seulement la vibration de valence du squelette CCOCC de symétrie A', mais encore avec le balancement $r(CH_2)$ de même symétrie. La polarisation des raies Raman correspondant aux deux premières absorptions infrarouges est en bon accord avec cette attribution ; pour la dernière, le degré de polarisation est incertain (13), mais aucune vibration de symétrie A" et présentant un effet isotopique du bore n'est attendue dans cette région. Enfin, le balancement $r(CH_2)$ de classe A" se retrouve à la même fréquence dans les composés du fluorure de bore et du chlorure d'aluminium.

Notre interprétation de la région de la vibration ν_1 diffère beaucoup de celle de Begun et Palko qui, n'ayant pu s'appuyer sur une étude correcte du spectre de l'éther éthylique et n'ayant pas analysé clairement l'influence des couplages sur les effets isotopiques, ont proposé, assez arbitrairement, d'attribuer aux bandes à 760, 830, 880 et 900 cm^{-1} les vibrations de valence $\nu_s(BF_3)$, $\nu(CC)$, $\nu(CO)$ et de balancement $r(CH_3)$ (13).

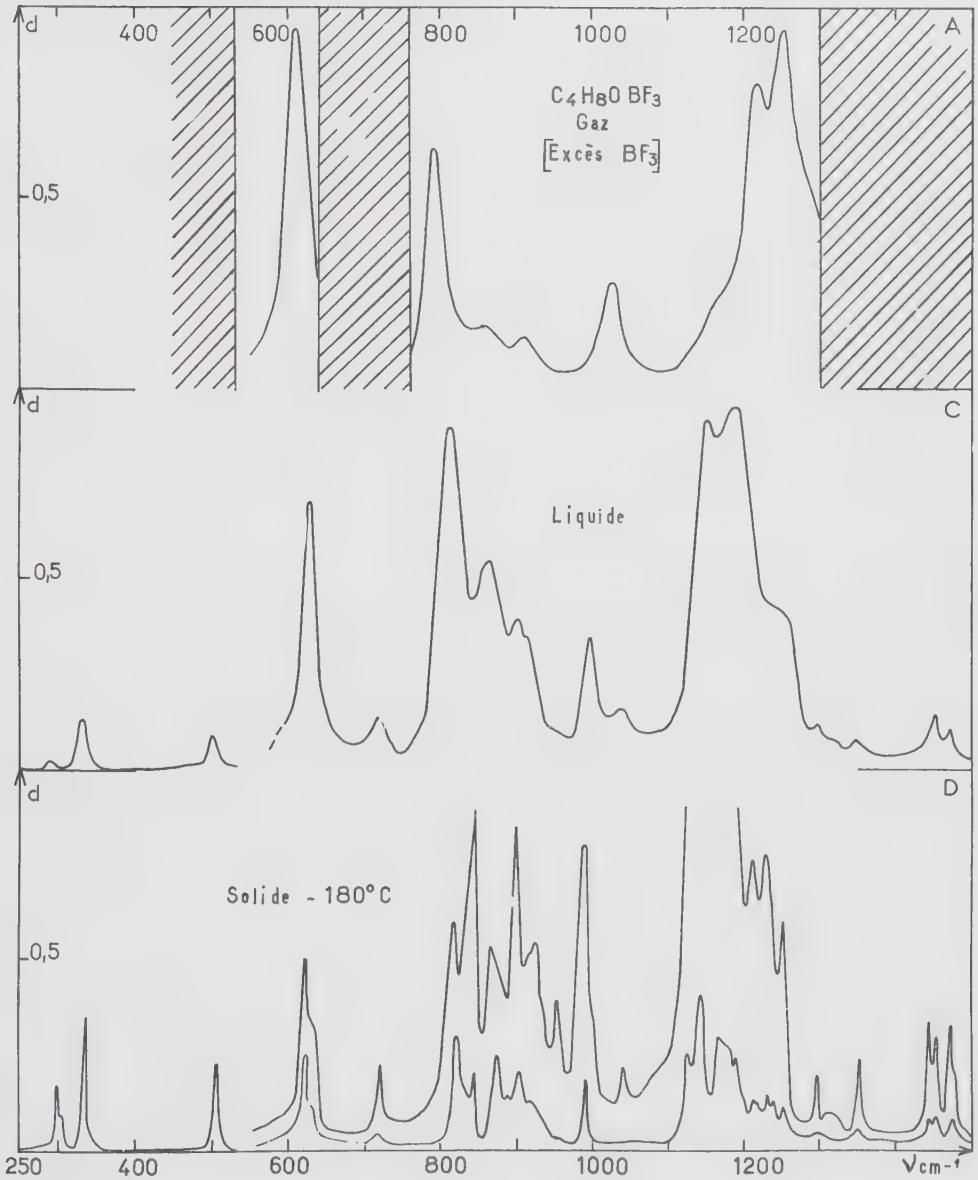


Fig. 14 - Spectres infrarouges, entre 250 et 1500 cm^{-1}, du complexe $C_4H_8OBF_3$.

- A l'état gazeux : en présence d'un excès de BF_3 ; température ~ 125°C ; cuve 5 cm ; pressions initiales (en mm Hg à 20°C) BF_3 ~ 900, C_4H_8O ~ 30.
- A l'état liquide et solide : films.

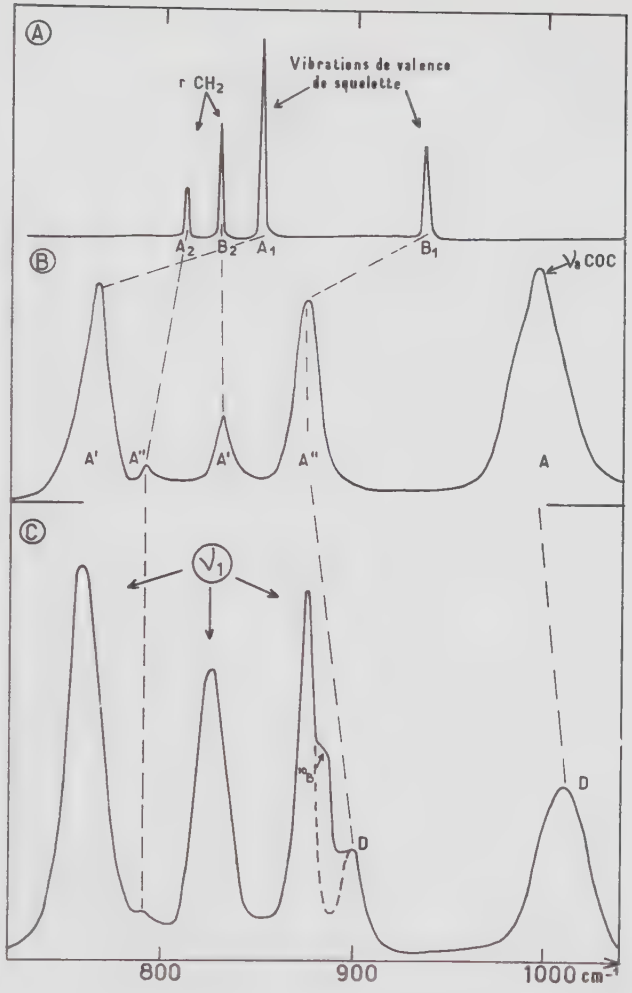


Fig. 15 - Comparaison, entre 700 et 1000 cm^{-1}, des spectres infrarouges : de l'éther éthylique solide à -180°C (A), du complexe $(C_2H_5)_2OAlCl_3$ liquide (B) et du complexe $(C_2H_5)_2OBF_3$ liquide (C).

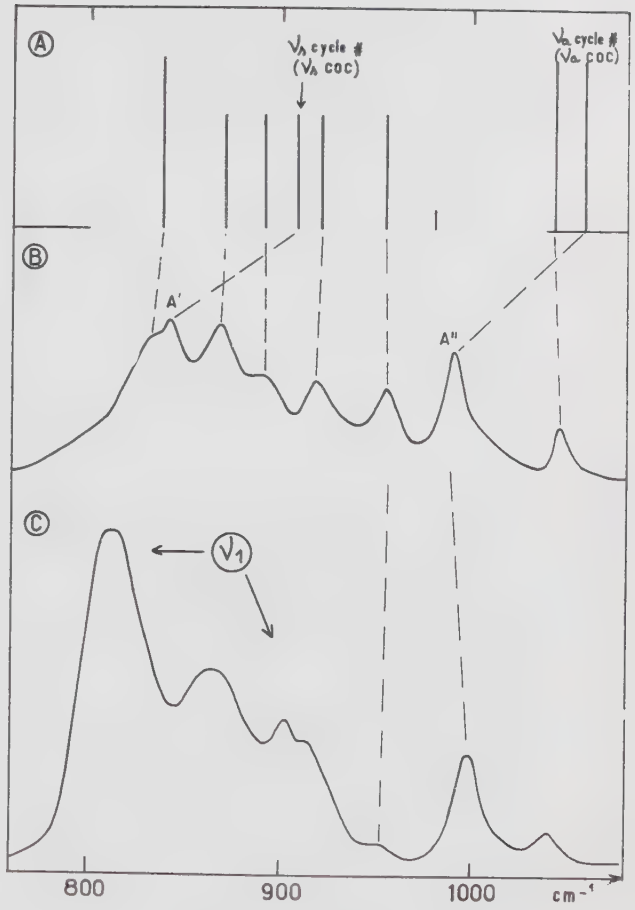


Fig. 16 - Comparaison, entre 800 et 1100 cm^{-1}, des spectres infrarouges : du tétrahydrofurane solide à -180°C d'après (90) (A), du complexe $C_4H_8OAlCl_3$ solide/nujol (B) et du complexe $C_4H_8OBF_3$ liquide (C).

b) Composé $C_4H_8OBF_3$

Pour ce composé liquide, (fig. 14), on retrouve les deux composantes de la vibration ν_4 à 1155 et 1195 cm^{-1} et la vibration ν_5 à 500 cm^{-1}. L'effet isotopique du bore est encore très proche de 45 et 2 cm^{-1} (13).

La vibration ν_2 est attendue vers 650 cm^{-1} ainsi qu'un balancement $r(CH_2)$ de la molécule de tétrahydrofurane (90). Deux bandes, à 630 et 720 cm^{-1}, ont un effet isotopique du bore de 10 et 2 cm^{-1} et doivent donc correspondre à ces deux vibrations couplées. Rappelons que Begun et Palko attribuaient ces deux bandes aux modes $\nu(OB)$ et $\nu_s(BF_3)$ (13).

Pour analyser la région de la vibration ν_1, nous comparerons, comme précédemment, les spectres des complexes $C_4H_8OAlCl_3$ et $C_4H_8OBF_3$, que nous avons enregistrés, à celui du tétrahydrofurane libre à l'état solide d'après les données de Palm et Bissel (90) (fig.16). Ces auteurs situent vers 910 et 1060 cm^{-1} deux vibrations respectivement symétrique et antisymétrique du cycle à caractère $\nu(COC)$ prédominant que l'on observe bien à des fréquences plus basses dans le spectre du composé d'addition avec le chlorure d'aluminium. Pour celui du fluorure de bore, on retrouve la bande de squelette antisymétrique de l'éther vers 1000 cm^{-1} mais la vibration ν_1 du groupement OBF_3 perturbe fortement la région comprise entre 800 et 950 cm^{-1} et, bien qu'une interprétation précise ne puisse être proposée, les effets isotopiques du bore de 8 et 13 cm^{-1} sur les bandes vers 800 et 910 cm^{-1} (13) indiquent encore le couplage probable de la vibration ν_1 avec la vibration $\nu_s(COC)$ du cycle.

\+

\+ \+

Les résultats rapportés dans ce chapitre confirment donc que,

dans les composés d'addition du fluorure de bore avec les sulfures d'alkyle, on trouve toujours, par suite de l'absence de couplage, un spectre simple caractéristique du groupement BF_3 complexé.

Ils confirment aussi qu'il n'en est jamais de même avec les composés d'addition des éthers où les couplages peuvent mettre en jeu, non seulement les vibrations ν_1 et ν_3 du groupement OBF_3 et les vibrations de squelette de l'éther, mais également la vibration ν_2 et certains balancements des groupements CH_2.

La comparaison des fréquences du groupement BF_3 dans les trois complexes des sulfures suggère que les liaisons de coordination y sont de force voisine.

Par suite des couplages, une semblable comparaison est plus difficile avec les complexes des éthers et les tentatives de certains auteurs pour trouver une corrélation entre la fréquence d'une bande attribuée hâtivement à la vibration ν_1 et les propriétés du donneur ne peuvent qu'échouer (105). En revanche, on peut noter que la vibration ν_4 mécaniquement plus isolée, a une fréquence qui décroît légèrement de l'éther méthylique à l'éther éthylique et au tétrahydrofurane ce qui est en accord avec l'ordre de basicité de ces éthers.

C H A P I T R E V

INFLUENCE DE L'ETAT PHYSIQUE ET DES SOLVANTS SUR LE SPECTRE DE VIBRATION DES COMPLEXES DU FLUORURE DE BORE

Nous avons déjà indiqué que les spectres des complexes des éthers avec le fluorure de bore varient beaucoup quand on passe de l'état gazeux à l'état liquide et à l'état solide à -180°C. L'objet de ce chapitre est de faire une analyse plus approfondie du phénomène. Notre discussion portera sur les résultats que nous avons déjà présentés et sur quelques mesures complémentaires reportées sur les figures 17 et 18, concernant le spectre des composés $(CH_3)_2O^{11}BF_3$ et $(C_2H_5)_2O^{11}BF_3$ en solution dans divers solvants. Nous étudierons successivement l'influence de l'état physique sur l'intensité, puis sur les fréquences.

A - Influence de l'état physique sur l'intensité des bandes.

L'intensité relative des bandes du spectre infrarouge des complexes éthers-BF_3 varie de l'état gazeux à l'état liquide et à l'état solide (fig. 5, 6, 13, 14). Pour le composé $(CH_3)_2OBF_3$ par exemple (fig.5), on voit une diminution progressive d'intensité des bandes vers 600, 800 et 1200 cm^{-1} plus caractéristiques du groupement OBF_3, par rapport à celles vers 1000 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} provenant du groupement $(CH_3)_2O$; on peut également noter une variation d'intensité relative des bandes à 600 et 800 cm^{-1} quand on passe du gaz au liquide et des modifications de spectre entre 600 et 250 cm^{-1} du liquide au solide.

Bien que ces phénomènes soient d'interprétation difficile, dans l'état actuel de nos connaissances, on peut penser qu'ils traduisent une perturbation notable de la structure électronique des composés d'addition sous l'influence de l'état physique. Nous allons voir que la nature de cette perturbation peut être en partie précisée par l'étude des variations de fréquence .

B - Comparaison des fréquences du squelette $COCBF_3$ à l'état gazeux, liquide et solide.

Les tableaux XIV,XV, XVI et XVII à la fin du mémoire montrent que certaines fréquences des complexes éthers-BF_3 varient également beaucoup avec l'état physique. Ce sont en général celles des vibrations du squelette $COCBF_3$. Soulignons en particulier que les fréquences de la vibration $\nu_a(COC)$ et des deux composantes de la vibration ν_4 sont très abaissées du gaz au solide et que la fréquence ν_2 au contraire est élevée. Pour les complexes des éthers méthylique et éthylique, l'élévation de cette dernière atteint 70 cm^{-1}, soit 10 % en valeur relative ; pour le complexe du tétrahydrofurane, elle est moindre, probablement à cause du couplage avec le balancement $r(CH_2)$.

Pour analyser ces perturbations de fréquences,considérons le cas, le plus simple, du complexe de l'éther méthylique. Le tableau IX rappelle nos observations pour le dérivé $CH_3OCD_3{}^{11}BF_3$. Sur le tableau X, sont reportées les fréquences que nous avons évaluées (chapitres II et III) du groupement OBF_3 supposé mécaniquement isolé et l'effet isotopique de la substitution du bore 10 et 11.

On remarque que,de l'état gazeux à l'état liquide, puis à l'état solide, la fréquence ν_4 se rapproche de la fréquence ν_1. Or, nous avons vu au chapitre III que l'écart des fréquences $\nu_4 - \nu_1$ d'un groupement XBF_3 diminue quand la force de la liaison XB augmente. On peut donc proposer l'hypothèse d'un renforcement de la liaison OB quand on passe de l'état gazeux à l'état condensé. Le graphique 9 du chapitre III montre d'ailleurs que toutes les fréquences du squelette OBF_3 varient bien en fonction de

l'état physique comme on le prévoit dans cette hypothèse.

TABLEAU IX - Fréquences infrarouges des vibrations de squelette du composé $CH_3OCD_3{}^{11}BF_3$

	$\nu_3+\delta(COC)$	$r(\nu_6)$	ν_5	ν_2	$\nu_1+\nu_s(COC)$	$\nu_a(COC)$	ν_4
Gaz				608	798 et 873	1093	1242 et 1273
Liquide	310 et 466	338	504	662	796 et 877	1063	1180 et 1215
Solide	324 344 486	335	511	686	802 et 882	1045	masquées par $r(CH_3)$

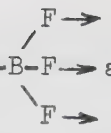
TABLEAU X - Fréquences évaluées et effets isotopiques du bore des vibrations du groupement OBF_3 supposé isolé.

	ν_3	ν_5	ν_2	ν_1	ν_4
Gaz		495(a)	610 (16)	835 (7)	1255 (50)
Liquide	390	505 (2)	660 (12)	850 (15)	1200 (45)
Solide	420	510 (2)	685 (5)	860 (18)	1190

- Les fréquences correspondent au bore 11 ; l'effet isotopique est donné entre parenthèses.

(a) Extrapolation d'après l'effet de solvants sur $(CH_3)_2OBF_3$ (fig.17).

Les effets isotopiques du bore (tableau X) montrent que les modes de vibration sont également affectés dans le sens attendu. En effet, nous avons vu au chapitre III que, si la force de la liaison XB augmente, le mode ν_1 s'éloigne de plus en plus de la vibration de valence symétrique $\nu_s(BF_3)$ du fluorure de bore libre et présente un effet isotopique du bore de plus en plus marqué tandis que le mode ν_2 tend vers une vibration

totalement symétrique  avec un effet isotopique du bore de plus en plus petit.

En outre, le fort abaissement de la fréquence ν_a(COC) du complexe, de l'état gazeux à l'état solide (tableau IX), semble encore cohérent avec l'hypothèse d'une augmentation de la force de la liaison de coordination. Nous avons vu en effet, dans les chapitre II et IV que la complexation diminue cette fréquence.

On attendrait dans notre hypothèse une variation de l'écart entre les deux composantes de la vibration ν_4. Ce phénomène n'a pas été observé nettement avec les complexes de l'éther méthylique et du tétrahydrofurane. Toutefois, pour celui de l'éther éthylique, par suite sans doute d'un effet stérique plus important, la levée de dégénérescence passe d'environ 30 cm^{-1} à l'état gazeux à 45 cm^{-1} à l'état liquide.

C - Effet de solvants sur les fréquences du squelette $COCBF_3$

Les figures 17 et 18 permettent de comparer les fréquences des composés $(CH_3)_2OBF_3$ et $(C_2H_5)_2OBF_3$ à l'état gazeux, à l'état liquide pur et en solution dans quelques solvants (*). Pour construire ces figures, nous avons pris comme terme de comparaison et porté en ordonnée la fréquence ν_2 qui est la plus sensible à l'effet du milieu.

(*) Les concentrations des solutions ne sont pas les mêmes avec tous les solvants, par suite des impératifs expérimentaux. Toutefois, l'effet de la concentration est faible au-dessous de 0,5 M/l comme l'indique par exemple la valeur de la fréquence ν_2 du composé $(C_2H_5)_2OBF_3$ à différentes concentrations dans l'éther :

C (M/l)	Liquide pur	1,7	0,45	0,09
$\nu_2(Cm^{-1})$	666	656	650	648

Dans les solvants non polaires, nos concentrations sont nettement inférieures à cette valeur ; dans les solvants très polaires, elle atteignent 1M/l, mais il est probable que, par suite de la polarité du milieu, chaque molécule de complexe reste entourée de molécules de solvant.

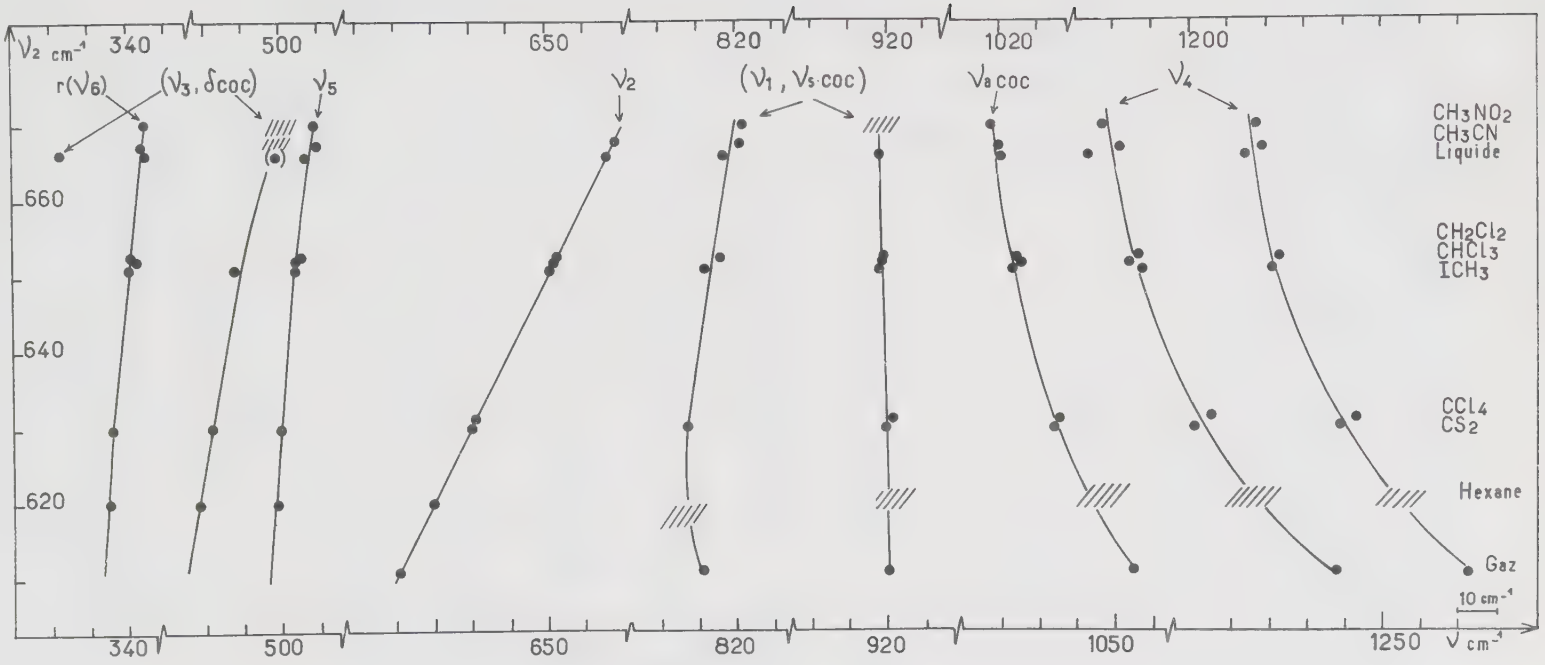


Fig. 17 - Effet d'état physique et de solvants sur les fréquences de squelette, entre 300 et 1300 cm^{-1}, du complexe $(CH_3)_2O\ ^{11}BF_3$.

- Les attributions que nous avons proposées sont rappelées. Dans les parties hachurées, l'absorption du solvant empêche d'observer la bande du complexe.

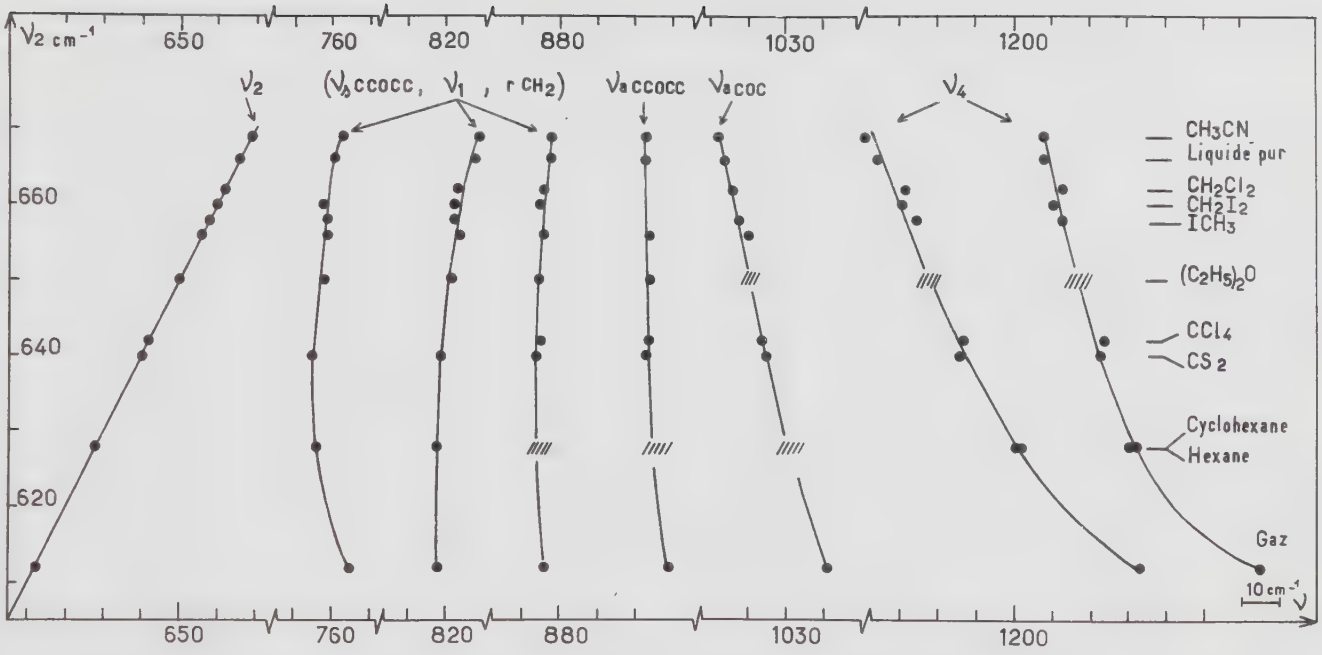


Fig. 18 - Effet d'état physique et de solvants sur les fréquences de squelette, entre 600 et 1300 cm^{-1}, du complexe $(C_2H_5)_2O\ ^{11}BF_3$.

- Mêmes remarques que pour la figure 17.

On remarque une évolution régulière de l'ensemble des fréquences et les courbes obtenues rappellent beaucoup celles de la figure 9. Entre le gaz et le liquide pur, il y aurait donc augmentation progressive de la force de la liaison de coordination. Notons l'évolution particulière des fréquences proches de 820 cm^{-1} pour le complexe de l'éther méthylique (fig. 17) et de 760 cm^{-1} pour celui de l'éther éthylique (fig. 18) dues, rappelons-le, à des vibrations faisant intervenir le mode ν_1 du groupement OBF_3 ; la présence d'un minimum sur ces courbes ne doit pas trop surprendre, car la figure 9 montre que la fréquence ν_1 passe par un minimum lorsqu'on va du fluorure de bore libre à l'ion BF_4^-.

Les solvants se classent approximativement dans l'ordre de polarités croissantes. Le renforcement de la liaison de coordination paraît donc résulter surtout de l'effet de polarité du milieu qui provoquerait un transfert de charge plus prononcé de l'oxygène vers le bore. Ce changement de structure électronique pourrait être également à l'origine des modifications d'intensité.

A l'état liquide pur, on comprend que les perturbations soient particulièrement fortes car les molécules de complexes sont très polaires et les interactions très grandes [moments dipolaires de l'ordre de 4 à 6 Debye (21, 63, 89, 97)] . Ces interactions pourraient d'ailleurs être responsables de différences significatives entre fréquences infrarouge et Raman de certaines bandes, que nous avons mises en évidence pour le composé $CH_3OCD_3BF_3$ au bore 10 et au bore 11 (tableau XI).

TABLEAU XI - Différence des fréquences infrarouges et Raman des bandes vers 800, 660 et 480 cm^{-1} des complexes de l'éther méthylique liquides.

Bande vers (cm^{-1})	Caractère	$(CH_3)_2OBF_3$ (a)		$CH_3OCD_3BF_3$		$(CD_3)_2OBF_3$ (a)	
		10_B	11_B	10_B	11_B	10_B	11_B
800	$\nu_1 + \nu_s(COC)$	+ 17	+ 15	+ 9	+ 10	+ 7	+ 9
660	ν_2	+ 6	+ 3	+ 4	+ 7	+ 9	+11
480	$\nu_3 + \delta(COC)$	masquée en IR		- 7	- 7	- 5	- 3

(a) D'après (12).

Ces différences se retrouvent dans les données de Begun, Fletcher et Palko qui toutefois ne les avaient pas soulignées (12) (tableau XI). Rappelons que pour le complexe $(CH_3)_3NBF_3$, d'après des mesures de tension de vapeur et de cryométrie dans le benzène, les interactions dipolaires seraient suffisamment fortes pour provoquer la formation de dimères ou polymères tant à l'état gazeux qu'en solution (19, 20).

D - Influence de l'état physique sur les spectres de vibration d'autres complexes de coordination.

Les phénomènes que nous venons d'analyser pour les complexes du fluorure de bore avec les éthers semblent exister avec d'autres complexes de coordination.

Ainsi notre étude du composé $(CH_3)_2SBF_3$, en solution diluée dans le sulfure de méthyle, à l'état liquide pur et à l'état solide à -180°C, montre également des variations de fréquence des vibrations du groupement SBF_3 (tableau VII, chapitre III). Bien que plus faibles, ces dernières sont comparables à celles que nous venons d'analyser pour le groupement OBF_3.

En outre, Taylor (113) a souligné que la vibration de valence ν(BN) du complexe H_3NBH_3, mécaniquement isolée dans ce composé, a une fréquence de 755 cm^{-1} en solution dans l'éther méthylique liquide et de 787 cm^{-1} dans l'ammoniac liquide.

\+

\+ \+

Dans ce chapitre, l'analyse des spectres des complexes éthers-fluorure de bore dans diverses conditions d'environnement physique nous a suggéré que la constante de force de la liaison de coordination augmente avec la polarité du milieu.

Par suite des couplages entre le mouvement de valence ν(OB) et

d'autres vibrations, nous n'avons pu dégager cette conclusion qu'en examinant l'ensemble du spectre et en nous appuyant sur notre étude de l'évolution de toutes les fréquences d'un groupement XBF_3 lorsque la constante de force de la liaison XB augmente. Il serait intéressant de poursuivre les premiers travaux de Taylor sur le complexe H_3NBH_3 car, dans ce cas, il existe une bande caractéristique d'une vibration de valence ν(BN) pure subissant un net effet de solvant qui permettrait d'atteindre plus directement le phénomène.

Notons enfin que l'influence de l'environnement physique sur la force d'une liaison de coordination serait à rapprocher d'effets analogues mis en relief récemment sur les complexes par liaison hydrogène (1, 15, 56).

C H A P I T R E VI

SPECTRES DE VIBRATION DES COMPLEXES R_2XBF_3 DANS LA REGION DES VIBRATIONS DE VALENCE ν(CH) OU ν(CD)

Dans les chapitres précédents, nous avons limité l'analyse des spectres à la région inférieure à 1500 cm^{-1}. Nous allons maintenant compléter notre étude des complexes du fluorure de bore avec le séléniure et le sulfure de méthyle, les éthers méthylique, éthylique et le tétrahydrofurane par l'examen du spectre des vibrations de valence ν(CH) ou ν(CD).

Nous montrerons, en premier lieu, l'effet de la complexation sur l'intensité des massifs d'absorption. Nous tenterons ensuite une attribution des spectres et nous en déduirons l'influence de la formation de la liaison de coordination sur les fréquences. Nous comparerons enfin l'effet de la complexation avec le fluorure de bore et celui de l'association par liaison hydrogène avec l'acide fluorhydrique (67).

Pour désigner les vibrations de valence d'un groupement méthyle, nous utiliserons les notations habituelles $\nu_s(CH_3)$ et $\nu_d(CH_3)$ quand il y a symétrie ternaire ou $\nu_s(CH_3)$, $\nu'_s(CH_3)$ et $\nu_a(CH_3)$ quand il n'y a qu'un plan de symétrie, comme dans le cas des molécules $(CH_3)_2X$ (92). Dans les complexes, le groupement méthyle ne présente plus aucun élément de symétrie ; nous tenterons néanmoins d'établir une filiation entre les vibrations du complexe et celles de la molécule $(CH_3)_2X$ et nous conserverons les mêmes notations.

A - Influence de la complexation sur l'intensité du massif ν(CH)

La figure 19 permet la comparaison des intensités des massifs

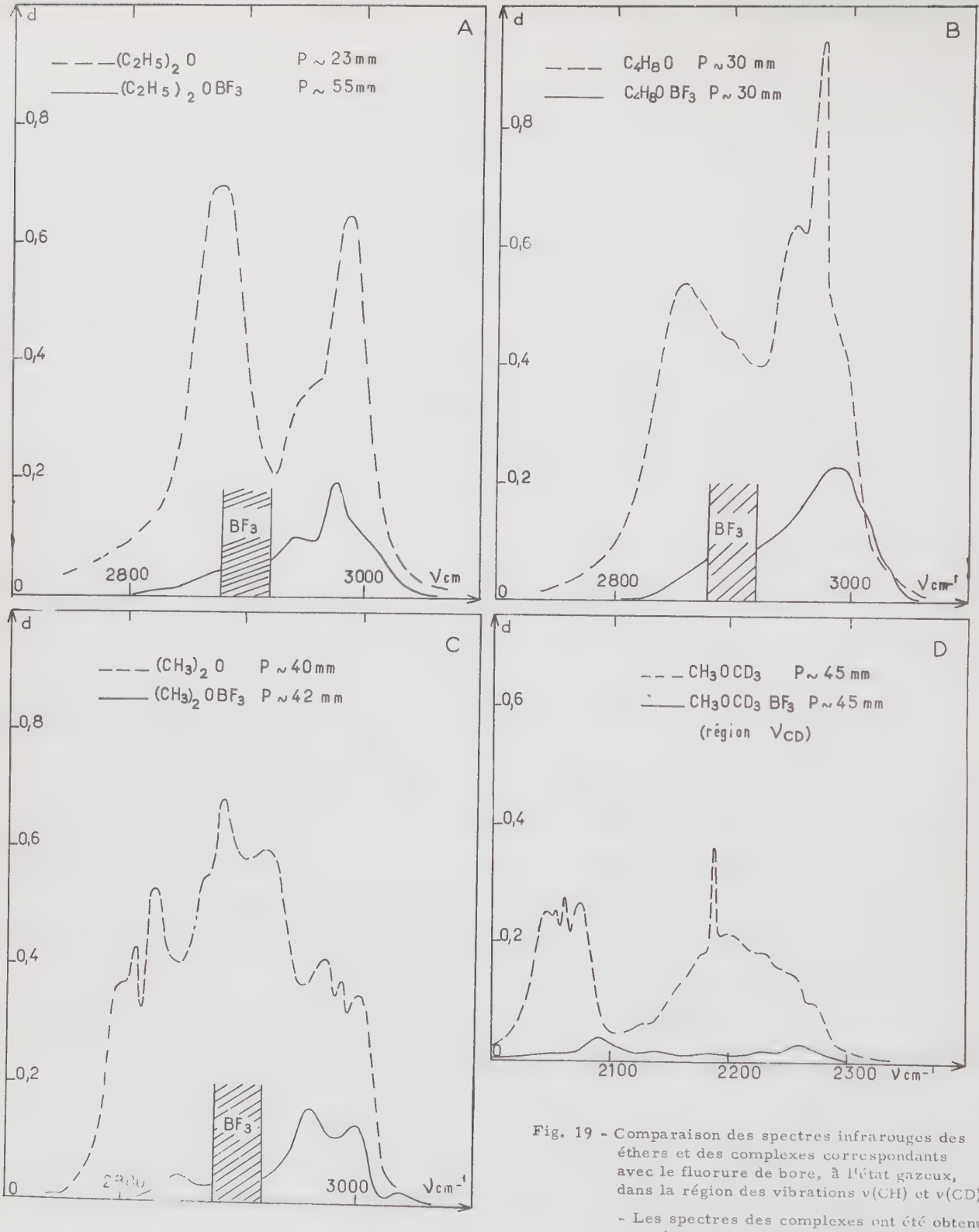


Fig. 19 - Comparaison des spectres infrarouges des éthers et des complexes correspondants avec le fluorure de bore, à l'état gazeux, dans la région des vibrations ν(CH) et ν(CD).

- Les spectres des complexes ont été obtenus en présence d'un excès de BF_3 ; l'harmonique $2\nu_d(BF_3)$ gêne l'observation dans la région hachurée vers 2900 cm^{-1}. Température (A) 85° C ; (B) 125° C ; (C) et (D) 75° C ; cuve 5 cm ; la pression initiale (à 20 °C) du fluorure de bore en excès est toujours voisine de 900 mm Hg ; les pressions des éthers sont données sur les figures.

d'absorption ν(CH) ou ν(CD) des différents éthers et de leurs complexes à l'état gazeux. Dans tous les cas, la formation de la liaison de coordination entraîne une forte diminution de l'absorption. Le même phénomène a été observé sur les bandes ν(CH) des complexes avec les halogénures d'aluminium (30) et sur l'harmonique 2ν(CH) des complexes de l'éther éthylique et du bromure d'aluminium ou du tétrachlorure d'étain (110).

La complexation du fluorure de bore au sulfure de méthyle entraîne également une diminution importante d'intensité du massif ν(CH), comme le montre la figure 20. On voit bien, en effet, que dans le spectre du sulfure de méthyle liquide saturé de fluorure de bore, les bandes intenses du sulfure libre ont disparu au profit de faibles absorptions dues au complexe.

Ces phénomènes suggèrent une variation de la structure électronique des liaisons CH par complexation. En bon accord avec cette hypothèse, des études de résonance magnétique nucléaire (27, 28, 47, 78, 79) ont montré que la formation de la liaison de coordination entraîne un déplacement des électrons, du donneur vers l'accepteur, affectant l'ensemble du composé d'addition et rendant, en particulier, les atomes d'hydrogène plus positifs.

B - Attribution des spectres et influence de la complexation sur les fréquences.

Nous examinerons successivement le cas des complexes du séléniure de méthyle, du sulfure de méthyle, des trois éthers méthyliques plus ou moins deutériés et de l'éther éthylique. Pour les autres complexes du fluorure de bore que nous avons étudiés, la superposition des différentes vibrations ν(CH) ne permet pas une analyse précise.

1) Séléniure de méthyle.

Nous avons déjà indiqué que le spectre du séléniure de méthyle libre était mal connu et nous devons donc en reprendre d'abord l'analyse.

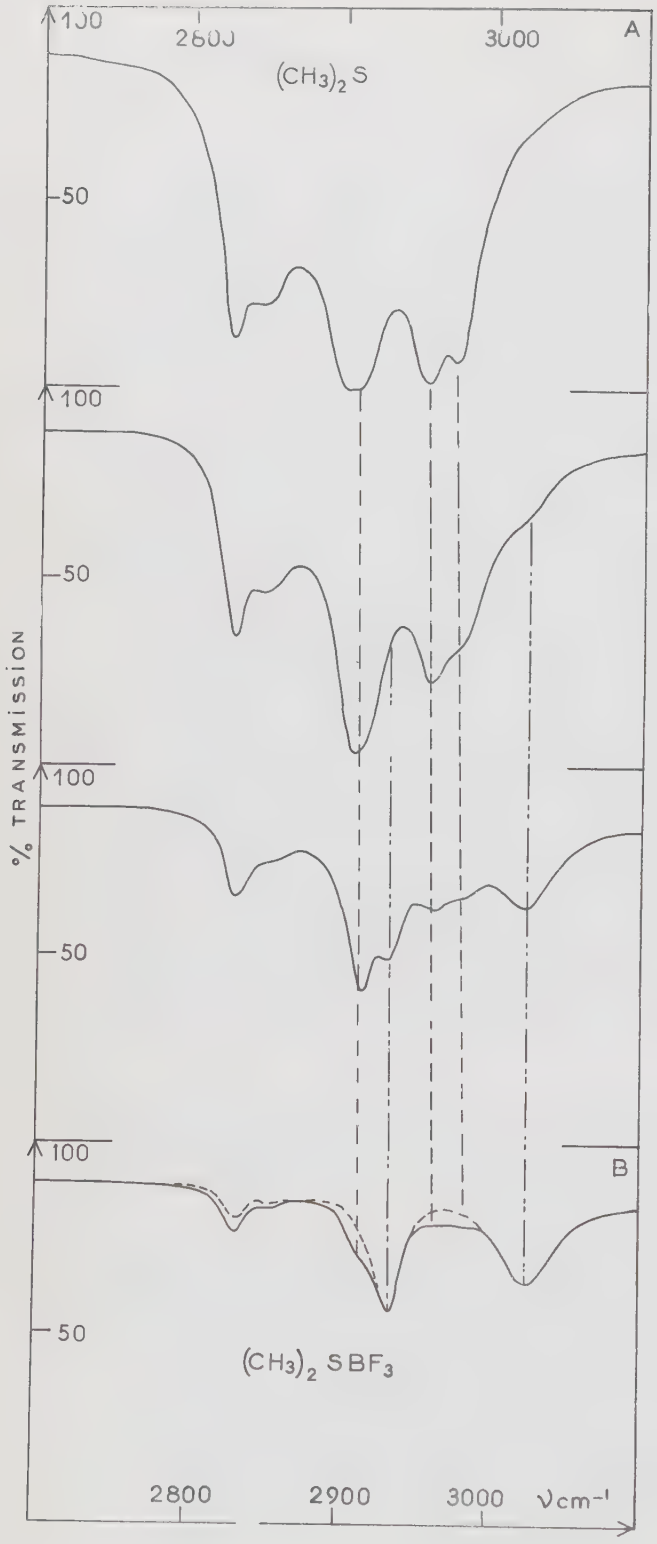


Fig. 20 - Evolution du spectre infrarouge du sulfure de méthyle liquide (A) par additions successives de fluorure de bore, jusqu'à saturation (B), dans la région des vibrations ν(CH).

- Le spectre B correspond au complexe $(CH_3)_2SBF_3$ pratiquement pur. Epaisseur $\sim$ 30 μ.

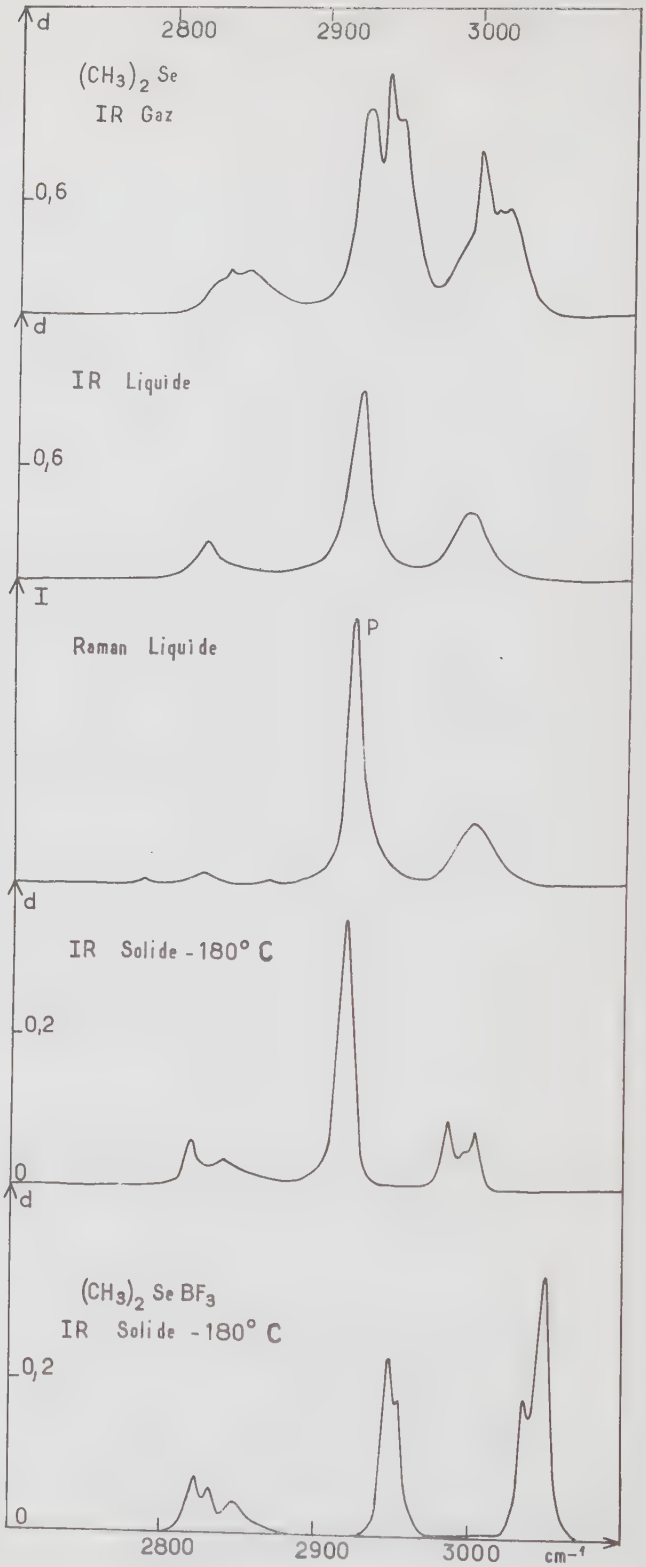


Fig. 21 - Spectres infrarouges et Raman du séléniure de méthyle et du complexe $(CH_3)_2SeBF_3$, dans la région des vibrations ν(CH).

La figure 21 présente nos résultats "infrarouge et Raman" pour ce composé. On observe vers 2930 cm^{-1} la vibration $\nu_s(CH_3)$, intense et polarisée en Raman ; la forme de la bande infrarouge correspondante, à l'état gazeux, est compatible avec la structure hybride A + B attendue. Les fréquences $\nu_a(CH_3)$ et $\nu'_s(CH_3)$ sont très proches vers 3000 cm^{-1} : à l'état gazeux, en infrarouge, on remarque la branche Q d'une bande de type C attribuable à la vibration $\nu_a(CH_3)$, l'épaulement vers les hautes fréquences provenant de la vibration $\nu'_s(CH_3)$. A l'état liquide, on ne sépare ces deux vibrations ni en absorption, ni en diffusion ; toutefois, il semble que l'on observe plutôt dans le premier cas, la vibration ν_a et dans l'autre la vibration ν'_s, car la fréquence infrarouge est légèrement inférieure à la fréquence Raman (tableau XII). A l'état solide, le spectre infrarouge montre deux bandes distantes d'une vingtaine de cm^{-1}. Enfin, vers 2800 cm^{-1}, apparaissent des harmoniques des vibrations de déformation $\delta(CH_3)$.

Sur la figure (21), nous avons également représenté le spectre du complexe $(CH_3)_2SeBF_3$ à l'état solide à -180°C. On observe la vibration $\nu_s(CH_3)$ vers 2950 cm^{-1} et les deux autres vibrations $\nu(CH)$ vers 3040 cm^{-1}. Les fréquences sont donc élevées par complexation d'une trentaine et d'une cinquantaine de cm^{-1}.

2) Sulfure de méthyle.

Perchard, Forel et Josien, qui ont fait une analyse approfondie du spectre du sulfure de méthyle libre, ont situé les trois vibrations de valence $\nu_s(CH_3)$, $\nu_a(CH_3)$ et $\nu'_s(CH_3)$ à 2916, 2964 et 2983 cm^{-1} (93). Dans le complexe à l'état liquide (fig. 20), nous faisons correspondre la bande à 2941 cm^{-1} à la vibration $\nu_s(CH_3)$ et celle, plus large, à 3033 cm^{-1} aux deux autres vibrations de valence non séparées. Vers 2830 cm^{-1} se trouvent de faibles absorptions dues aux harmoniques $2\delta(CH_3)$. On trouve à nouveau que la complexation élève les fréquences d'environ 25 cm^{-1} pour la vibration $\nu_s(CH_3)$ et de 60 cm^{-1}, en moyenne, pour les deux autres.

3) Ether méthylique $(CH_3)_2O$, CH_3OCD_3 et $(CD_3)_2O$.

Les spectres des éthers $(CH_3)_2O$, CH_3OCD_3, $(CD_3)_2O$ et les complexes correspondants, dans la région des vibrations $\nu(CH)$ et $\nu(CD)$, demandent une discussion plus approfondie car ces vibrations sont perturbées dans certains cas par les harmoniques ou combinaisons des vibrations de déformation $\delta(CH_3)$ ou $\delta(CD_3)$ (38). Nous verrons notamment que notre étude des perturbations de fréquences $\nu(CH)$, par complexation, conduit à rediscuter les attributions qui avaient été déjà proposées pour les éthers libres (58, 92) ou pour les complexes (12).

Sur la figure 22 sont présentés les spectres infrarouges et Raman que nous avons obtenus pour les complexes $(CH_3)_2OBF_3$ et $CH_3OCD_3BF_3$. Nous y avons également reproduit, pour comparaison, ceux du complexe $(CD_3)_2OBF_3$ et des trois éthers libres à partir des données de Begun, Fletcher et Palko (12), Perchard, Forel et Josien (92) et Kanazawa et Nukada (58).

On remarque tout d'abord peu de différences entre les massifs $\nu(CH)$ des complexes $(CH_3)_2OBF_3$ et $CH_3OCD_3BF_3$; il en est de même entre les massifs $\nu(CD)$ des composés $(CD_3)_2OBF_3$ et $CH_3OCD_3BF_3$. Cette première observation montre que le couplage entre les deux groupements méthyles est très faible, comme dans les éthers libres, ce qui détruit l'attribution proposée par Begun, Fletcher et Palko.

Considérons en premier lieu la région des vibrations $\nu(CH)$; nous attribuons la bande à 2976 cm^{-1} à la vibration $\nu_s(CH_3)$ et les deux bandes à 3030 et 3068 cm^{-1} aux deux autres vibrations de valence $\nu(CH)$. Le spectre Raman présente bien une raie intense et polarisée correspondant à la première vibration et deux raies, plus faibles et dépolarisées, dues aux deux autres (12). Les bandes ou raies situées au-dessous de 2900 cm^{-1} proviennent d'harmoniques ou de combinaisons de vibrations de déformation $\delta(CH_3)$.

Si l'on s'appuie sur l'attribution récente de Perchard, Forel et Josien (92) situant respectivement vers 2815, 2925 et 2985 cm^{-1} les vibrations $\nu_s(CH_3)$, $\nu_a(CH_3)$ et $\nu'_s(CH_3)$ de l'éther méthylique libre, on

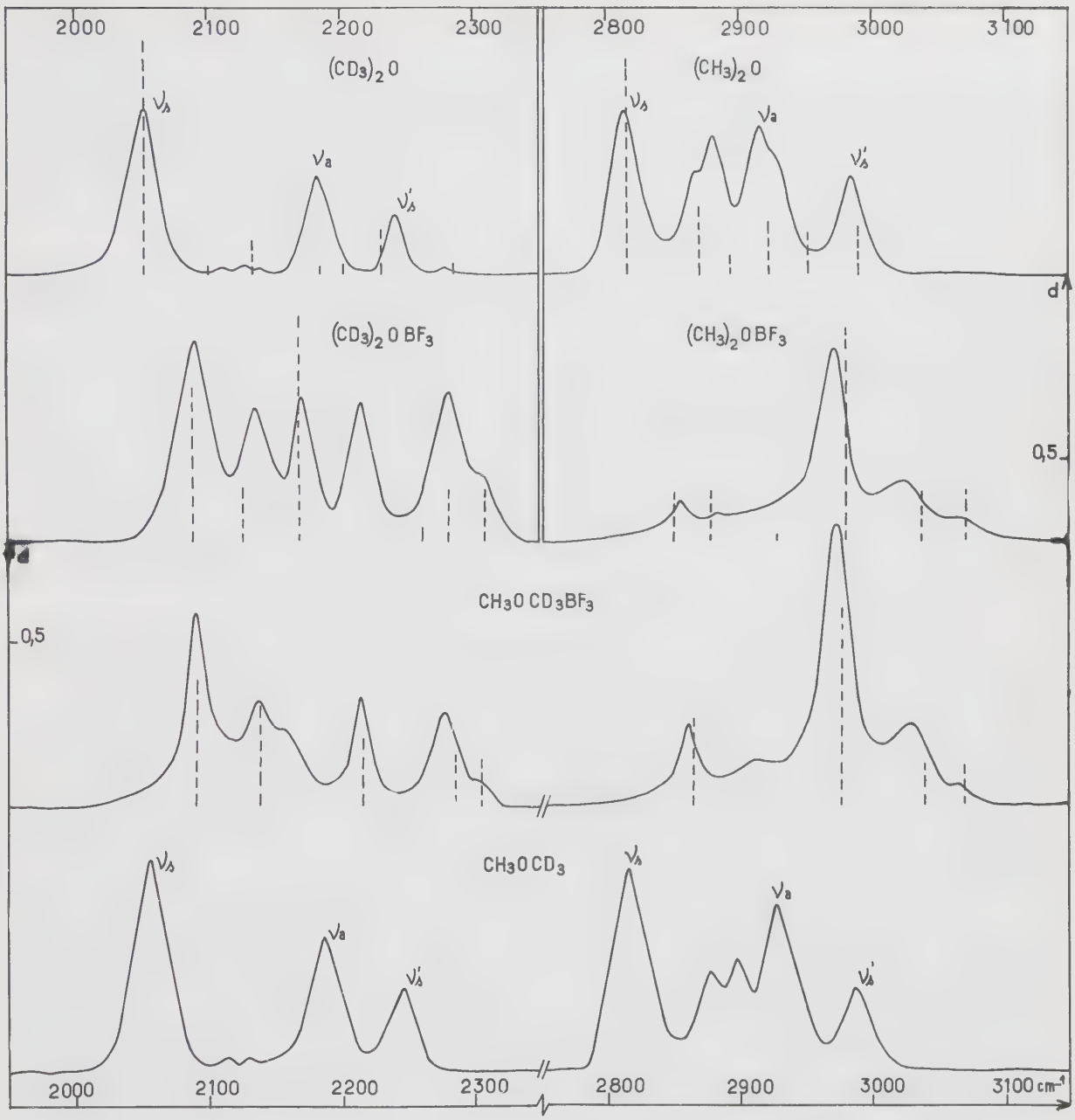


Fig. 22 - Comparaison des spectres infrarouges et Raman des éthers $(CH_3)_2O$, CH_3OCD_3 et $(CD_3)_2O$ et des complexes correspondants avec le fluorure de bore à l'état liquide, dans les régions des vibrations $\nu(CH)$ et $\nu(CD)$.

- Les spectres infrarouges sont reproduits en trait plein ; les spectres Raman en pointillé. $(CD_3)_2OBF_3$ d'après (12), $(CH_3)_2O$ et $(CD_3)_2O$ d'après (58), CH_3OCD_3 d'après (92). Les attributions antérieures (58, 92) pour les éthers, sont rappelées.

trouve que la complexation avec le fluorure de bore entraîne une élévation de la fréquence $\nu_s(CH_3)$ de 160 cm^{-1} et des deux autres bandes de 95 cm^{-1} environ.

Considérons maintenant la région des vibrations $\nu(CD)$. Les vibrations $\nu_s(CD_3)$, $\nu_a(CD_3)$ et $\nu'_s(CD_3)$ des éthers libres CH_3OCD_3 et $(CD_3)_2O$ sont situées de façon sûre à 2055, 2185 et 2245 cm^{-1} (58, 92), des harmoniques $2\delta(CH_3)$ apparaissant faiblement vers 2125 cm^{-1}.

Dans les complexes, les vibrations ν_a et ν'_s doivent être attribuées aux absorptions à 2280 et 2305 cm^{-1}. Les raies Raman sont bien dépolarisées (12) et les rapports isotopiques $\nu(CH_3)/\nu(CD_3)$ égaux à 1, 33, comme on l'attend (38, 60). L'augmentation des fréquences $\nu_a(CD_3)$ et $\nu'_s(CD_3)$, par complexation, est ainsi d'environ 75 cm^{-1}.

La vibration $\nu_s(CD_3)$ des composés d'addition est plus difficile à attribuer. Toutefois, la complexité des spectres entre 2080 et 2250 cm^{-1} semble pouvoir s'expliquer si l'on admet l'existence de résonances de Fermi entre la vibration $\nu_s(CD_3)$ et, vraisemblablement, les harmoniques $2\delta(CD_3)$. D'après les intensités des bandes, la fréquence $\nu_s(CD_3)$ non perturbée peut être estimée à 2150 cm^{-1} ; elle serait ainsi élevée d'une centaine de cm^{-1} par complexation.

Cette valeur paraît faible, si on la compare à celle trouvée pour la vibration $\nu_s(CH_3)$; nous sommes ainsi conduits à penser qu'une résonance de Fermi doit également exister pour l'éther libre, entre la vibration $\nu_s(CH_3)$ et les harmoniques $2\delta(CH_3)$. Ceci expliquerait à la fois la fréquence anormalement basse de la bande attribuée à la vibration $\nu_s(CH_3)$ de l'éther libre et les intensités importantes des bandes qui sont attribuées aux harmoniques $2\delta(CH_3)$. Ajoutons que des résonances de Fermi analogues sont généralement admises dans de nombreuses molécules contenant le même groupement OCH_3 telles que l'alcool méthylique (36, 75, 94), l'anisole (39) ou le diméthoxyméthane (87) et qu'un calcul de vibration récent sur l'éther méthylique (61) effectué au laboratoire est en accord avec cette conclusion. Nous proposons donc d'estimer à 2850 cm^{-1} la fréquence $\nu_s(CH_3)$ corrigée de l'éther libre, l'élévation de fréquence pro-

voquée par la complexation étant alors voisine de 125 cm^{-1}. Dans ces conditions, on trouve un rapport $\nu_s(CH_3)/\nu_s(CD_3)$, aussi bien pour les éthers libres que pour les complexes, très voisin de 1,385 en bon accord avec la valeur théorique (38, 60).

Cette analyse permet de mieux comprendre les modifications importantes de l'allure des spectres qu'entraîne la complexation (62, 111) (fig. 22). Pour les vibrations $\nu(CH_3)$, cette dernière supprime une résonance de Fermi ; le spectre est simplifié et devient analogue à celui d'un ester méthylique (62) (fig. 23). Pour les vibrations $\nu(CD_3)$ au contraire l'effet de la complexation fait apparaître des résonances de Fermi qui n'existaient pas dans l'éther libre et que l'on retrouve d'ailleurs pour le groupement CD_3 de l'ester CH_3COOCD_3 (85).

4) Ether éthylique.

La figure 24 permet la comparaison, dans la région $\nu(CH)$, des spectres infrarouges de l'éther éthylique, du complexe $(C_2H_5)_2OBF_3$ et de l'acétate d'éthyle (62). On voit, comme pour l'éther méthylique, que la complexation perturbe notablement le massif $\nu(CH)$ qui devient encore semblable à celui d'un ester. Les spectres des molécules $CD_3COOCH_2CH_3$ et $CD_3COOCD_2CH_3$ étudiés par Nolin et Jones (86) suggèrent que les quatre bandes du complexe à 2985, 2948, 2919 et 2882 cm^{-1} sont dues aux groupements CH_3, les deux premières semblant correspondre aux vibrations de valence $\nu_d(CH_3)$ et $\nu_s(CH_3)$ et les deux autres, probablement aux harmoniques des déformations $\delta(CH_3)$ (38). Selon Perchard (95), les fréquences $\nu(CH_3)$ de l'éther éthylique sont de 2975 et 2933 cm^{-1} ; on voit donc qu'elles sont peu élevées par formation de complexe.

Les vibrations $\nu_s(CH_2)$ et $\nu_a(CH_2)$ sont situées par Perchard vers 2860 et 2960 dans l'éther libre (95). Dans l'ester $CD_3COOCH_2CD_3$, Nolin et Jones les observent à 2905 et 2962 cm^{-1} (86). Pour le complexe $(C_2H_5)_2OBF_3$ (fig. 24), un épaulement à 3030 cm^{-1} éclate à froid en quatre sous-maximums que l'on est tenté d'attribuer aux vibrations $\nu(CH_2)$ (62). Dans cette hypothèse, si l'on attribue les deux bandes de plus haute

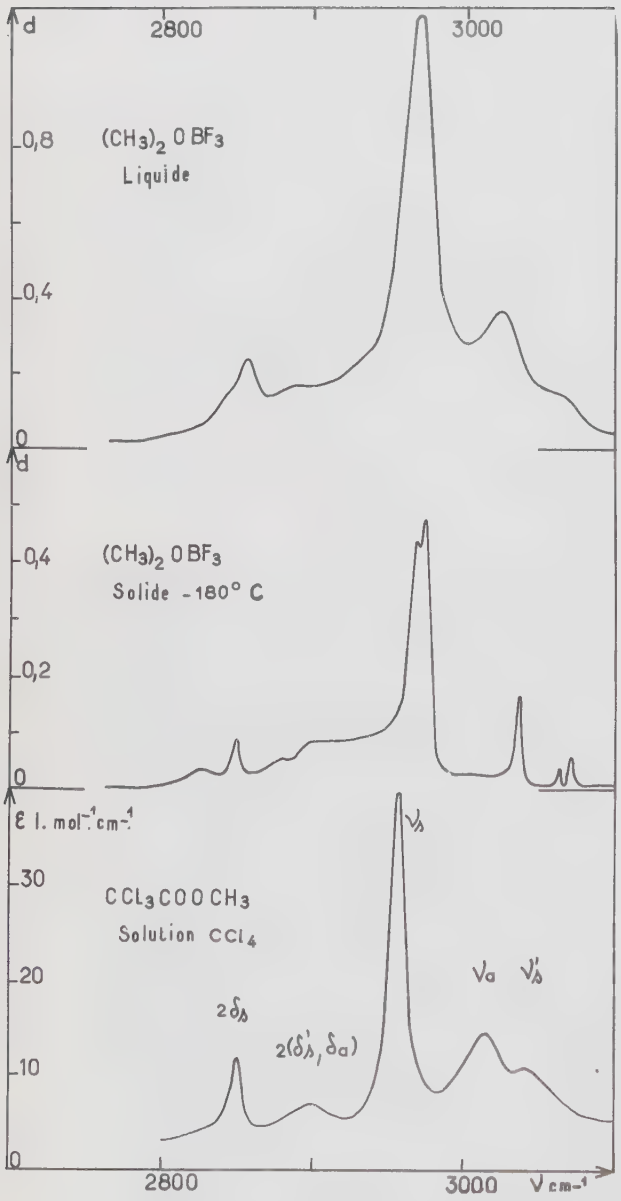


Fig. 23 - Comparaison des spectres infrarouges du complexe $(CH_3)_2OBF_3$ et d'un ester méthylique, dans la région des vibrations ν(CH).

- Spectre et attributions pour CCl_3COOCH_3 d'après (38).

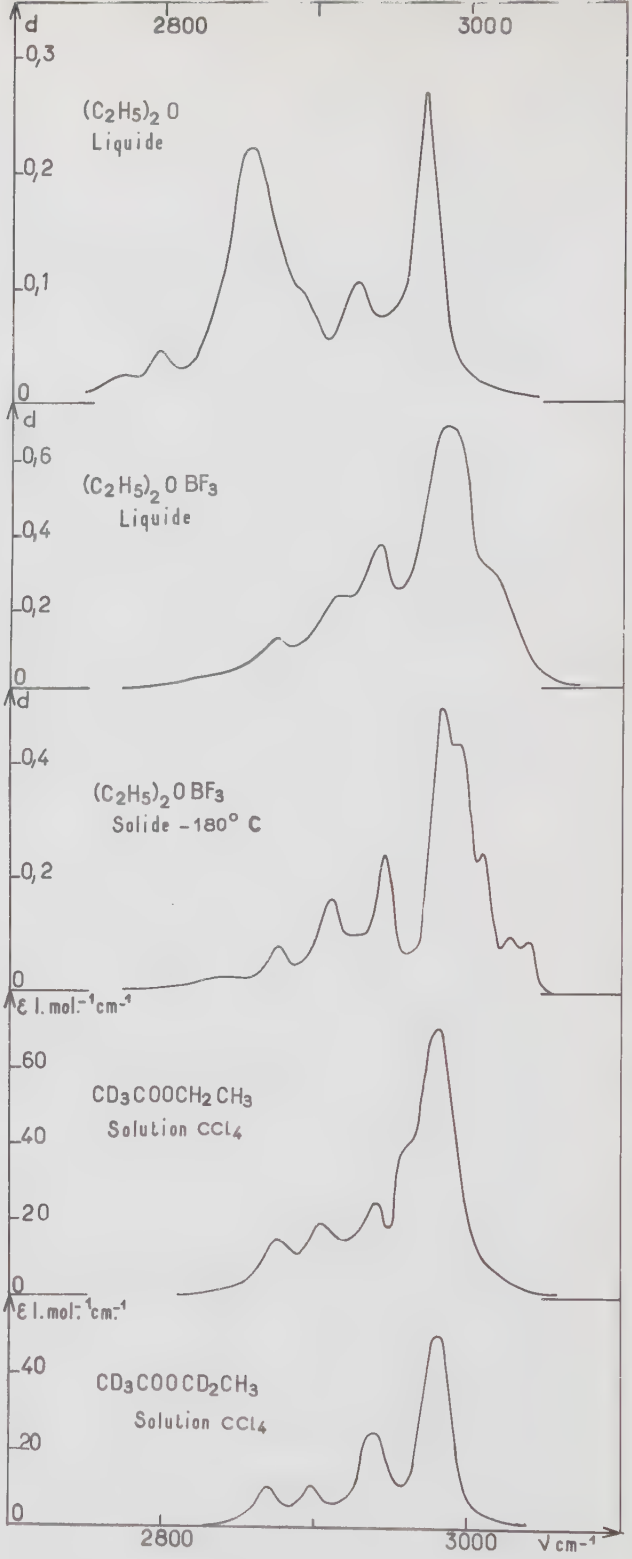


Fig. 24 - Comparaison des spectres infrarouges de l'éther éthylique, du complexe $(C_2H_5)_2OBF_3$ et d'un ester éthylique, dans la région des vibrations ν(CH).

- $CD_3COOCH_2CH_3$ et $CD_3COOCD_2CH_3$ d'après (86).

fréquence et les deux autres aux vibrations $\nu_a(CH_2)$ et $\nu_s(CH_2)$ qui éclateraient par couplage intra ou intermoléculaire, on trouve encore que la complexation élève les fréquences respectivement de 80 et 50 cm^{-1} environ.

5) Comparaison des effets de complexation sur les fréquences ν(CH)

Ainsi, nous avons observé que la complexation se traduit toujours par une élévation notable des fréquences ν(CH) ou ν(CD), qui semble provenir, comme les perturbations d'intensité, des déplacements électroniques. La figure 25 résume nos résultats pour les molécules $(CH_3)_2X$. Le phénomène est plus marqué pour l'éther que pour le sulfure ou le séléniure de méthyle. L'élévation de la fréquence $\nu_a(CH_3)$ est généralement un peu plus importante que celle de $\nu'_s(CH_3)$ de sorte que les deux bandes se rapprochent dans les complexes. Pour les composés d'addition de l'éther méthylique, il est en outre intéressant de souligner que les fréquences sont d'autant plus élevées que l'on passe de l'état gazeux à l'état liquide et à l'état solide à -180°C, ce qui est cohérent avec notre conclusion du chapitre précédent suggérant une influence de l'état physique sur la force de la liaison de coordination.

Avec l'éther éthylique, on trouve comme on pouvait l'attendre, que la complexation perturbe peu les vibrations du groupement CH_3 mais qu'il y a élévation importante des deux vibrations du groupement CH_2. Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus par résonance magnétique nucléaire pour le même complexe (28).

C - Influence comparée de la formation d'une liaison de coordination avec le fluorure de bore et d'une liaison hydrogène avec l'acide fluorhydrique sur les vibrations ν(CH) de l'éther méthylique.

Sur la figure 26, sont comparés dans la région de 3000 cm^{-1}, le spectre infrarouge à l'état gazeux de l'éther méthylique et celui d'un mélange de cet éther et d'acide fluorhydrique tel que tout l'éther soit associé (66, 67). Le spectre du mélange présente vers 3000 cm^{-1}, superposé à une

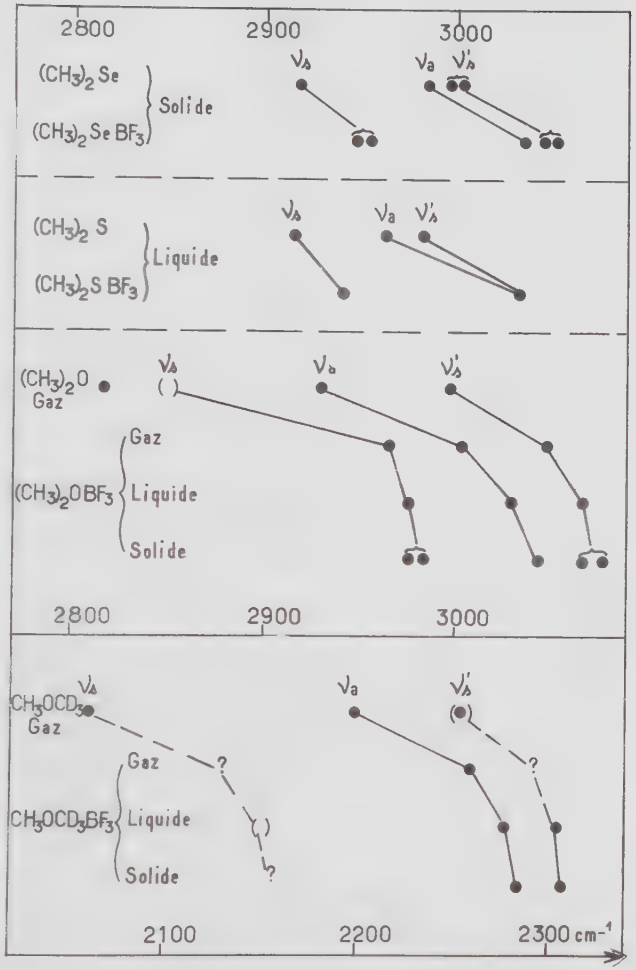


Fig. 25 - Effet de la complexation par le fluorure de bore sur les fréquences ν(CH) et ν(CD) des molécules $(CH_3)_2Se$, $(CH_3)_2S$, $(CH_3)_2O$ et CH_3OCD_3.

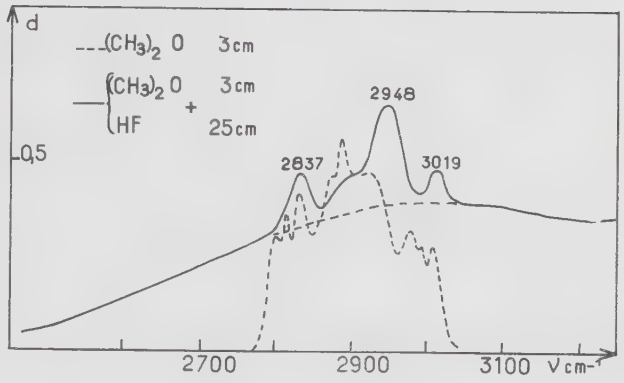


Fig. 26 - Spectres infrarouges de l'éther méthylique et d'un mélange $(CH_3)_2O$ + HF à l'état gazeux, dans la région des vibrations ν(CH).

- Les pressions initiales (en cm Hg à 20° C) sont indiquées sur la figure ; cuve 5 cm.

très large bande due aux vibrations $\nu(FH...)$ des polymères $(FH)_n..O(CH_3)_2$ (66), un massif comprenant trois maximums à 3019, 2948 et 2847 cm^{-1} qu'on peut attribuer à trois vibrations de valence $\nu(CH)$. On voit que la formation de la liaison hydrogène se traduit aussi par une nette diminution d'intensité du massif $\nu(CH)$ et une augmentation des fréquences qui atteint une vingtaine de cm^{-1} (67).

Il apparaît donc, une certaine analogie entre l'effet de la liaison hydrogène et celui d'une liaison de coordination.

\+

\+ \+

Dans ce chapitre, nous avons montré que la complexation avec le fluorure de bore entraîne toujours une diminution importante de l'intensité du massif de valence $\nu(CH)$ et une élévation des fréquences pouvant atteindre une centaine de cm^{-1}. Ces perturbations résultent des déplacements électroniques du donneur vers l'accepteur qui affectent l'ensemble du composé d'addition, en particulier les liaisons CH et que met directement en évidence la résonance magnétique nucléaire.

Les élévations de fréquences sont d'autant plus fortes que le complexe passe de l'état gazeux, à l'état liquide et à l'état solide ce qui est cohérent avec l'hypothèse présentée dans le chapitre précédent d'une influence du milieu sur la force de liaison de coordination.

La complexation des éthers entraîne de grands changements dans l'allure générale des massifs $\nu(CH)$ ou $\nu(CD)$. Grâce à une attribution de l'ensemble des bandes, nous avons conclu que ces changements résultaient de l'existence de résonances de Fermi entre les vibrations $\nu(CH)$ ou $\nu(CD)$ et des harmoniques des déformations $\delta(CH_3)$ ou $\delta(CD_3)$, que la complexation peut accentuer ou diminuer selon le cas.

Enfin, nous avons montré que la formation d'une liaison hydrogène et d'une liaison de coordination perturbent dans le même sens les

fréquences et les intensités des bandes ν(CH) de l'éther méthylique. Bien que l'effet soit plus faible dans le premier cas, il est possible de faire, à nouveau, un rapprochement entre ces deux types de liaison intermoléculaire.

R E S U M E E T C O N C L U S I O N S

Nous avons étudié le spectre de vibration de quelques composés d'addition du fluorure de bore avec des oxydes, sulfures et séléniures d'alkyle. Chaque fois que la stabilité des composés l'a permis, les spectres infrarouges ont été obtenus dans plusieurs états physiques : à l'état solide à -180°C, à l'état liquide pur, en solution dans quelques solvants et à l'état gazeux. La région spectrale examinée s'étend dans la majorité des cas, de 250 à 1500 cm^{-1} et de 2700 à 3100 cm^{-1}. Quelques spectres Raman ont également été enregistrés.

Nous n'avons pu utiliser, comme critères d'attribution, la structure des bandes à l'état gazeux ou le dichroïsme du solide; nous avons donc mené notre analyse en comparant les spectres des complexes du fluorure de bore à ceux de nombreux autres composés, notamment ceux des molécules libres et des composés d'addition avec le chlorure d'aluminium. Nous avons également étudié l'effet de la substitution isotopique du bore 10 au bore 11 et du deutérium à l'hydrogène.

Les spectres infrarouges et Raman de la molécule $(CH_3)_2Se$, qui étaient mal connus, ont été tout d'abord attribués. Nous avons ensuite interprété, pour la première fois, ceux des complexes $(CH_3)_2SeBF_3$ et $(CH_3)_2SBF_3$. Ils sont relativement simples, car on peut distinguer les vibrations propres au groupement BF_3 et celles des groupements $(CH_3)_2Se$ et $(CH_3)_2S$. La complexation perturbe peu ces dernières, notamment les fréquences de valence $\nu(CSeC)$ et $\nu(CSC)$. Toutefois, de lègères variations de fréquences $r(CH_3)$, $\delta(CH_3)$ et $\nu(CH_3)$ sont observées, dues probablement à la modification de structure électronique des liaisons CH. Le

groupement BF_3, coordonné aux atomes de soufre et de sélénium présente un spectre caractéristique, que nous avons retrouvé pour les complexes $(C_2H_5)_2SBF_3$ et $C_4H_8SBF_3$. Ce spectre, comparé à celui de la molécule BF_3 libre, témoigne d'un affaiblissement notable des liaisons BF et du passage de la structure plane à une structure pyramidale. Enfin, nous avons situé vers 300 et 250 cm^{-1} les fréquences des vibrations mettant en jeu essentiellement l'élongation des liaisons SB et SeB.

Nous avons repris ensuite l'analyse du spectre du complexe de l'éther méthylique qui avait été déjà étudié par Begun, Fletcher et Palko et nous avons abouti à une interprétation plus satisfaisante et plus complète que la leur. Nous avons montré, en particulier, l'insuffisance de la notion de vibration du groupe en mettant en évidence de nombreux couplages, notamment entre deux vibrations symétriques du groupement OBF_3 et les vibrations $\nu_s(COC)$ et $\delta(COC)$ des groupements $(CH_3)_2O$, $(CD_3)_2O$ et CH_3OCD_3. L'existence de tels couplages n'est pas surprenante, car les atomes du squelette $COCBF_3$ ont des masses voisines et la constante de force BO est proche de celle d'une simple liaison covalente. Nous avons retrouvé des couplages de même type, dans les complexes $(C_2H_5)_2OBF_3$ et $C_4H_8OBF_3$.

Malgré les couplages, les fréquences propres des vibrations de valence $\nu(COC)$ du complexe de l'éther méthylique ont pu être évaluées, grâce à l'examen des effets de la substitution isotopique du bore 10 au bore 11 et du deutérium à l'hydrogène. On observe qu'elles sont notablement abaissées par complexation, contrairement aux fréquences de valence $\nu(CSeC)$ et $\nu(CSC)$.

Nous avons pu également évaluer les fréquences du groupement OBF_3 mécaniquement isolé et les avons comparées à celles d'autres groupements XBF_3 dans lesquels la masse de l'atome X est relativement proche de celle de l'oxygène. Ces comparaisons nous ont permis de discuter l'évolution de la structure et des modes de vibration d'un groupement XBF_3 quand la constante de force XB varie. Nous avons montré en particulier, que pour le groupement OBF_3, aucune fréquence ne correspond à un mode simple mettant

en jeu seulement l'élongation de la liaison OB. En outre, nous pensons que les angles $\widehat{FBF}$ dans ce groupement, sont intermédiaires entre ceux de la molécule BF_3 et de l'ion BF_4^-.

Nous avons, d'autre part, mis en évidence une influence notable de l'état physique sur les spectres des complexes des éthers, qui nous a suggéré l'hypothèse d'un renforcement de la liaison de coordination OB au passage de l'état gazeux, à l'état liquide et à l'état solide. L'étude des effets de solvants montre que ce phénomène résulte surtout de la polarité du milieu, qui provoquerait un transfert de charge plus prononcé de l'oxygène vers le bore.

Enfin, la région des vibrations de valence $\nu(CH)$ et $\nu(CD)$ des complexes des oxydes, sulfures et séléniures d'alkyle a fait l'objet d'une étude particulière. La complexation des éthers entraîne de grands changements dans l'allure générale des massifs $\nu(CH)$ et $\nu(CD)$. Nous avons montré, que ces changements résultent d'une résonance de Fermi entre les vibrations de valence et les harmoniques $2\delta(CH_3)$ ou $2\delta(CD_3)$, que la complexation peut accentuer ou diminuer selon le cas. Pour tous les composés d'addition, nous avons observé une élévation de fréquence et une diminution d'intensité d'absorption des vibrations $\nu(CH)$, dues aux déplacements électroniques provoqués par la formation d'une liaison de coordination. Des effets analogues ont été mis en évidence par formation d'une liaison hydrogène entre l'éther méthylique et l'acide fluorhydrique.

L'analyse des spectres des complexes R_2XBF_3, que nous avons présentée, devrait être complétée par un calcul de vibration, afin de connaître en particulier la constante de force des liaisons de coordination. Ces calculs exigeraient toutefois que l'étude des spectres soit poursuivie dans la région inférieure à 250 cm^{-1} et que la structure géométrique des complexes soit connue avec précision.

A P P E N D I C E

CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les composés d'addition étudiés étant hydrolysables, nous nous sommes assurés que les produits de départ étaient anhydres et avons toujours effectué préparations et manipulations à l'abri de l'humidité atmosphérique, dans une boîte à gants desséchée ou à l'aide de ligne à vide et d'appareillages divers étanches.

A - Origine et purification des composés.

1) Fluorure de bore.

Nous avons utilisé du fluorure de bore naturel (80 % ^{11}B et 20 % ^{10}B) fourni par la Société d'Electrochimie et d'Electrométallurgie de Pierre-Bénite et celui de la Compagnie Matheson dont la pureté serait de 99 %. Les spectres des deux gaz sont identiques et conformes aux données de la littérature* (116)

Le Commissariat à l'Energie Atomique nous a fourni du fluoborate de Calcium enrichi en bore 10 (~ 90 %) qui, desséché à 200°C, puis décomposé thermiquement à 250 - 300°C, nous a permis d'obtenir le fluorure

---

* Notons qu'une bande particulière du spectre a fait longtemps l'objet de discussions. En accord avec plusieurs auteurs (52, 101, 120) nous avons montré (65) qu'elle devrait être attribuée à la combinaison de deux vibrations fondamentales du fluorure de bore, et non à de l'anhydride sulfureux qui y serait présent comme impureté (8, 41, 96).

de bore enrichi en bore 10 par la réaction :

$$Ca(BF_4)_2 \xrightleftharpoons{300°C} CaF_2 + 2\ BF_3 \nearrow$$

Le spectre du gaz ainsi obtenu ne présentait pas de trace appréciable d'impûreté.

2) Ethers, sulfures d'alkyle, séléniure de méthyle.

Nous avons utilisé directement l'éther méthylique gazeux de la Société Matheson, son spectre infrarouge n'ayant décelé la présence d'aucune impûreté. L'éther éthylique, le tétrahydrofurane, le sulfure de méthyle, le sulfure d'éthyle et le tétrahydrothiophène sont des produits commerciaux Prolabo, Light et B.D.H ; ils ont été soigneusement desséchés sur sodium filé ou tamis moléculaire et distillés deux fois à l'abri de l'humidité.

L'éther méthylique CH_3OCD_3 a été obtenu* selon la méthode Williamson, par réaction à 120°C sous pression, du bromure de méthyle CD_3Br sur le méthylate de sodium en milieu alcoolique. L'éther obtenu a été ensuite séparé de l'alcool en excès par distillations successives à -40°C sur rampe à vide, jusqu'à quasi disparition, sur le spectre infrarouge de la bande intense à 1033 cm^{-1} de l'alcool méthylique.

Le rendement chimique de l'opération est de 65 % par rapport à CD_3Br ; le taux de deutériation est celui du bromure de méthyle de départ (98 %).

Le séléniure de méthyle a été préparé selon la méthode décrite par Bird et Challenger (16). Le produit brut obtenu a été distillé deux fois et séché sur tamis moléculaire.

---

* Nous avons effectué cette synthèse au laboratoire de Spectrochimie Moléculaire de la Faculté des Sciences de Paris, avec l'aide de P. DIZABO, Docteur ès Sciences.

3) Halogénures d'aluminium, acide fluorhydrique.

Les halogénures d'aluminium anhydrides $AlCl_3$ (purissimum) et $AlBr_3$(purum) provenaient de la maison Fluka.

L'acide fluorhydrique gazeux était celui de la Société d'Electrochimie d'Ugine ou était obtenu par desséchage puis décomposition thermique à 450°C environ, du fluorure acide de potassium dans un appareillage en cuivre rouge.

B - Préparation des composés d'addition.

Les complexes 1-1 des éthers et du fluorure de bore sont des liquides stables à température ordinaire (17, 77, 78, 115). Ils ont été préparés par addition directe du fluorure de bore aux éthers à basse température, puis distillés sous pression réduite à l'abri de l'humidité.

Les complexes des sulfures existent à l'état liquide mais sont très dissociés à l'état gazeux (51, 80). Ils ont été obtenus liquides, par additions successives de fluorure de bore aux sulfures liquides jusqu'à saturation. Le spectre infrarouge montre que les liquides ainsi obtenus ne contiennent pratiquement pas de sulfure d'alkyle ni de fluorure de bore non associés.

Le composé $(CH_3)_2SeBF_3$ n'est stable qu'à basse température et il est totalement dissocié en phase vapeur (51). Nous l'avons synthétisé directement dans la cellule à froid utilisée pour l'enregistrement du spectre, à partir d'un mélange gazeux équimoléculaire $(CH_3)_2Se + BF_3$. Des détails complémentaires sont donnés plus loin.

Les complexes 1-1 $(CH_3)_2OAlBr_3$, $(C_2H_5)_2OAlCl_3$ et $C_4H_8OAlCl_3$ ont été obtenus à basse température, par addition directe des éthers anhydres sur les halogénures d'aluminium. Il se forme, le plus souvent, en plus du composé d'addition 1-1, du complexe 1-2 qui libère une molécule d'éther par pompage sous vide (30, 88), selon la réaction :

$$(R_2O)_2AlX_3 \rightleftharpoons R_2OAlX_3 + R_2O \nearrow$$

La pureté des complexes 1-1 a été vérifiée par le spectre infrarouge et par dosage de l'halogène par la méthode Charpentier-Volhard.

C - Conditions spectroscopiques.

1) Spectromètres.

Les spectres infrarouges ont, pour la plupart, été enregistrés sur des spectromètres Perkin-Elmer modèle 421 ou 521. Le premier est un appareil double faisceau, à deux réseaux utilisés dans le premier ordre ; l'un, 300 traits/mm entre 4000 et 2000 cm^{-1} ; l'autre, 100 traits/mm, entre 2000 et 550 cm^{-1}. Le deuxième est également un appareil double faisceau à deux réseaux : l'un, 100 traits/mm est utilisé dans le permier et deuxième ordre et couvre le domaine 4000 - 630 cm^{-1} ; l'autre, 25 traits/mm analyse la région 630 - 250 cm^{-1}. La longueur spectrale de fente n'excède pas 4 cm^{-1} pour l'ensemble de la région étudiée. Les spectres des composés $(C_2H_5)_2SBF_3$ et $C_4H_8SBF_3$ ont été enregistrés, entre 600 et 400 cm^{-1}, sur un spectromètre Perkin-Elmer simple faisceau, modèle 112, équipé d'un prisme de bromure de césium.

Les fréquences ont été mesurées à l'aide de courbes d'étalonnages établies à partir d'une série de gaz de référence (110). L'incertitude absolue pour les bandes fines est $\pm$ 2 cm^{-1} ; un soin particulier a été apporté à la mesure relative des fréquences des échantillons au bore 10 et au bore 11.

Les spectres Raman ont été obtenus sur un spectromètre Cary 81 à enregistreur photoélectrique direct*. La raie excitatrice était la raie 4358 Å de l'arc au mercure et le filtre, une solution de violet d'éthyle. Les fréquences ont été mesurées par rapport à la raie excitatrice avec une précision de $\pm$ 3 cm^{-1}. Les données de polarisation ont été évaluées qualitativement en comparant les intensités obtenues en plaçant successivement un cylindre en polaroïd parallèle puis perpendiculaire autour du tube échantillon.

* Nous avons enregistré les spectres Raman au laboratoire de Spectrochimie Moléculaire de la Faculté des Sciences de Paris.

2) Faces.

Les faces en NaCl et KBr sont attaquées par les complexes du fluorure de bore, une bande intense apparaissant notamment vers 1050 cm^{-1}. Nous avons employé le plus souvent, des faces en AgCl entre 4000 et 500cm^{-1} et en polyéthylène entre 600 et 250 cm^{-1}. Pour les complexes des sulfures qui paraissent réagir avec le chlorure d'argent, nous avons préféré utiliser les faces en KBr malgré leur attaque. Le composé $(CH_3)_2OBF_3$ en solution dans quelques solvants et les complexes des éthers avec les halogénures d'aluminium ont été examinés avec des faces de bromoiodure de thallium (KRS5).

3) Cuves et conditions particulières d'étude.

a) Complexes éthers-fluorure de bore à l'état gazeux.

Pour déterminer les conditions d'étude des complexes du fluorure de bore avec les éthers méthyliques, éthylique et le tétrahydrofurane à l'état gazeux, nous nous sommes servis des résultats de Mc Laughlin et Tamres donnant les pressions de vapeur saturante et les constantes d'équilibre de dissociation en phase gazeuse de ces trois composés, à différentes températures (77, 78).

La cuve que nous mise au point est schématisée sur la figure 28. Sa longueur étant de 50 mm, les pressions de complexes convenables pour l'observation des spectres dans la région 600 - 1500 cm^{-1} est de l'ordre de quelques cm de Hg. La température d'étude devait donc être telle que la tension de vapeur du complexe soit supérieure à cette valeur, entraînant alors une dissociation notable selon la réaction :

$$R_2OBF_3 \rightleftharpoons R_2O + BF_3$$

Nous avons opéré de la façon suivante : la pression de l'un des constituants était de quelques cm; celle de l'autre, très supérieure, était calculée afin qu'à la température choisie, l'équilibre soit très déplacé vers la formation du complexe, le spectre du composé d'addition

étant obtenu à partir de celui du mélange et de celui du constituant en excès.

Les deux gaz à introduire dans la cuve d'absorption se trouvaient tout d'abord dans les ballons représentés sur la figure 27, leur pression étant mesurée à l'aide de manomètres à mercure. Ils étaient successivement piégés dans la cuve (fig.28) en trempant la tige A dans l'azote liquide. Le capuchon B était ensuite fixé et la cuve portée à la température désirée, par circulation d'une huile thermostatée entre les parois. Des abaques préalablement établies permettaient de connaître les pressions initiales dans la cuve, à partir des pressions mesurées à 20°C dans les ballons. La cuve était montée avec deux avant-faces, afin d'assurer une meilleure homogénéité thermique. Elle a été construite en laiton avec brasures à l'argent. A défaut de chromage que nous n'avons pu faire réaliser, elle a été argentée électrolytiquement. Ce revêtement nous a permis d'étudier dans de bonnes conditions, les mélanges d'éther et de fluorure de bore ; néanmoins, certains gaz sont facilement adsorbés et l'étude des sulfures est impossible. Divers produits d'hydrolyse du fluorure de bore et des traces de fluorure de silicium étaient souvent décelés sur nos spectres, en particulier à chaud : nous avons évité presque totalement ces inconvénients, en introduisant du fluorure de bore dans l'ensemble de l'appareillage avant toute manipulation et en faisant le vide après avoir porté la cuve à 100°C environ.

b) Complexe éther méthylique - acide fluorhydrique.

Pour étudier l'association par liaison hydrogène de l'acide fluorhydrique à l'éther méthylique à l'état gazeux, nous avons utilisé une cuve à gaz de 5 cm, en Nickel, équipée de faces de chlorure d'argent. Elle comportait, comme la précédente, une tige de piégeage pour l'introduction successive des deux gaz. La pression d'acide fluorhydrique était déterminée au moyen d'un appareillage semblable à celui décrit sur la figure 27, réalisé entièrement en gaflon.

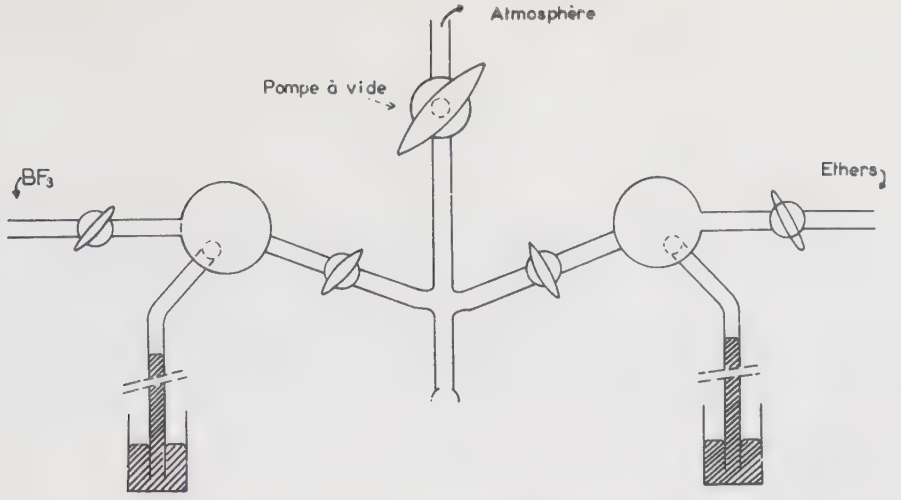


Fig. 27 - Schéma de l'appareil utilisé pour mesurer la pression des gaz introduits dans la cuve.

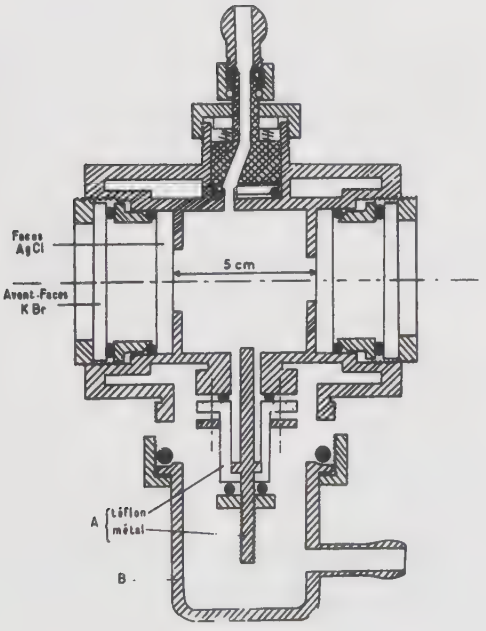


Fig. 28 - Schéma de la cuve à gaz utilisée pour l'étude des mélanges gazeux à température variable.

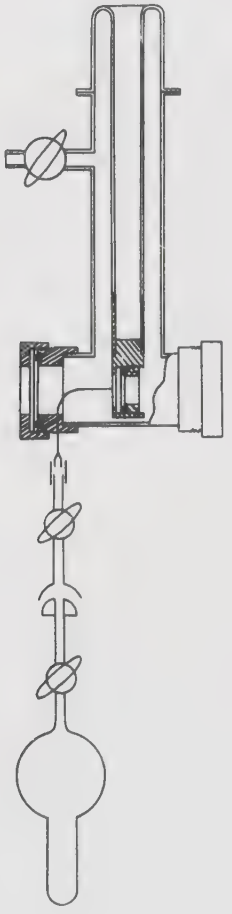


Fig. 29 - Schéma de l'appareillage utilisé pour l'étude du complexe $(CH_3)_2SeBF_3$ solide à - 180°C.

c) Films de complexes à l'état liquide.

Les différents films de complexe à l'état liquide ont été obtenus dans une cellule étanche simple ; les films très minces entre deux faces en contact et ceux d'épaisseurs diverses, au moyen de cales d'épaisseur en argent ou téflon de 3 à 100 µ.

d) Effet de solvant sur $(CH_3)_2OBF_3$ et $(C_2H_5)_2OBF_3$

La cuve était d'un type classique, à épaisseur variable. Les solvants utilisés ont été préalablement distillés et séchés. La concentration du complexe était différente selon le solvant : dans les solvants inertes, comme l'hexane ou le tétrachlorure de carbone, elle ne peut dépasser quelques centièmes de mole par litre à cause de la forte polarité du complexe ; avec les solvants moyennement polaires, nos concentrations étaient plus élevées, de l'ordre de 0,1 mole/litre, afin de pouvoir observer un nombre maximum de bandes ; enfin, avec les solvants très polaires et en particulier avec l'acétonitrile, nous avons atteint 1 mole/litre pour éviter la dissociation du complexe étudié selon la réaction d'échange :

$$R_2OBF_3 + CH_3CN \rightleftharpoons R_2O + CH_3CNBF_3$$

e) Spectres à l'état solide à -180°C

Lorsque le complexe existait à l'état liquide et pouvait être manipulé, c'est-à-dire dans la majorité des cas, le spectre du film solide à -180°C a été obtenu à l'aide d'une cuve à froid classique, refroidie à l'azote liquide.

Pour le complexe du séléniure de méthyle, un mélange gazeux équimoléculaire $(CH_3)_2Se + BF_3$ était tout d'abord introduit dans un ballon, par piégeage successif des deux gaz (fig. 29). Le mélange des deux gaz non associés (51) était alors dirigé sur une face préalablement refroidie, le complexe se faisant et se solidifiant instantanément (fig.29). Nous avons obtenu des enregistrements sur lesquels le complexe $(CH_3)_2SeBF_3$

apparaît seul à l'exclusion de fluorure de bore ou de séléniure de méthyle solides non complexés.

Le spectre du composé $(CH_3)_2SBF_3$ solide à -180°C a pu être aussi obtenu par cette technique.

TABLEAUX RECAPITULATIFS DES RESULTATS

TABLEAU XII - Spectres de vibration du séléniure de méthyle et du complexe $(CH_3)_2SeBF_3$

$(CH_3)_2Se$				ATTRIBUTIONS	$(CH_3)_2SeBF_3$	
Gaz	Liquide		Solide -180°C		Solide -180°C	
	IR	R			^{10}B	^{11}B
3019 3012 m --		3001 F,D	3003 f 2997 ep	$\nu'_s(CH_3)$	3051 m 3046 ep	3051 m 3046 ep
2997 m	2993 l,m		2985 f	$\nu_a(CH_3)$	3036 f	3036 f
2948 2939 F 2928	2924 F	2922 FF,P	2918 F	$\nu_s(CH_3)$	2954 ff,ep 2948 f	2954 ff,ep 2948 f
2849 2837 f 2829	2823 f	2824 f	2840 ff,l 2818 f	$2\delta(CH_3)$	2848 fff 2833 ff 2823 ff	2848 fff 2833 ff 2823 ff
1443 1432 F --	1424 F	1426 m,l,D	1419 m 1413 m	δ_a et $\delta'_s(CH_3)$	1436 m 1428 m 1424 m 1417 f	1436 m 1428 m 1424 m 1417 f
	1286 f	1287 m,P	1286 ff	$\delta_s(CH_3)$ (A_1)	1307 f	1306 f
1283 1272 1270 m 1260	1263 F		1263 F	$\nu_1 + \nu_5$ $\delta_s(CH_3)$ (B_1)	-- 1277 m	1277 m
				$\nu_d(^{10}BF_3)$	~ 1206 FF	~ 1205 F
				ν_4 $\nu_d(^{11}BF_3)$	1170 m 1162 m	~ 1166 FF
		1154 ff,P		$2\nu_s(CSeC)$?		
	(1066 fff)		(1035 fff)			

965 948 m	955 F		967 F	(A_1)	987 f	987 f
~ 910 m	909 F		923 FF	$r(CH_3)$ (B_2)	951 f	951 f
			900 fff	(A_2)	932 f	932 f
	855 ff		861 m	(B_1)	884 f	884 f
				ν_1 ν_s (BF_3)	~ 825 l,FF	~ 812 l,FF
				ν_2 δ_s (BF_3)	630 l,FF	618 l,FF
617 606 f 596	601 f	602 F,D	604 f	ν_a (CSeC)	608 f	607 f
	587 fff	589 FF,P	590 f	ν_s (CSeC)	597 f	597 f
				ν_5 $\delta_d(BF_3)$	463 f	461 f
				ν_3 ν(Se-BF_3)	256 f	256 f
		232 f,?		δ(CSeC)		

Le bore naturel est noté ^{11}B ; celui enrichi en isotope 10 ^{10}B.

Notations :

f faible, ff très faible, m moyenne.

F forte, FF très forte ; P polarisée ; D dépolarisée ; l large ; ep épaulement.

-- bande ou épaulement difficile à mesurer.

TABLEAU XIII - Spectres de vibration du sulfure de méthyle et du complexe $(CH_3)_2SBF_3$

$(CH_3)_2S$	ATTRIBUTIONS	$(CH_3)_2SBF_3$			
Solide -180°C		Liquide		Solide - 180°C	
		^{10}B	^{11}B	^{10}B	^{11}B
2987 f 2979 f	$\nu_s'(CH_3)$	3033 f	3033 f	3033 f	3033 f
2964 m	$\nu_a(CH_3)$			2949 fff	2949 fff
2916 F	$\nu_s(CH_3)$	2941 m	2941 m	2926 f	2926 f
2827 m	$2\delta(CH_3)$	2839 ff	2839 ff	~ 2847 l,fff	~ 2847 l,fff
1448 m				1446 m	1446 m
1432 m				1440 m	1440 m
1429 m	δ_a et $\delta_s'(CH_3)$	1434 m	1432 F	1433 m	1433 m
1422 m				1423 f	1423 f
1330 m	$\delta_s(CH_3)$ (A_1)	--	1340 ep	1343 f	1343 f
1303 m	(B_1)	1321 f	1319 m	1324 f	1324 f
	$\nu_1 + \nu_5$			1315 f	1300 f
	ν_4 → $\nu_d(^{10}BF_3)$	~ 1225 F	~ 1225 ep	~ 1200 FF	~1200 m
	ν_4 → $\nu_d(^{11}BF_3)$		~ 1180 FF	1165 f 1154 f	~1160 FF

1039 F	(A_1)	1040 ff	1040 f	1050 f	1050 f
985 F	(B_2)	994 ff	994 f	1010 f	1010 f
951 f	$r(CH_3)$ (A_2)	965 ff	965 f	980 f	980 f
909 m	(B_1)	922 ff	922 f	925 f	925 f
	ν_1 ν_s (BF_3)	837 F	828 FF	~ 850 F	~ 835 F
742 f	ν_a (CSC)	742 f	742 f	746 ff	746 ff
692 F	ν_s (CSC)	689 m	688 m	694 m	693 m
	ν_2 $\delta_s(BF_3)$	635 F	620 F	~ 642 F	~ 629 F
	ν_5 $\delta_d(BF_3)$	471 fff	469ff	471 f	469,5 f
	ν_3 $\nu(S-BF_3)$	~ 310 l,ff	~ 310 l,f	341 m	341 m
				298 ff	298 ff
280 f	δ (CSC)	--	272 f	280 m	280 m

- Mêmes remarques que pour le tableau XII.

TABLEAU XIV - Spectres de vibration du complexe $(CH_3)_2OBF_3$

$(CH_3)_2OBF_3$					
Gaz	Liquide		Solide -180°C		Attributions (a)
^{11}B	^{10}B	^{11}B	^{10}B	^{11}B	
3048 fff	3068 fff	3068 fff	3078 f 3067 ff	3079 f 3068 ff	$\nu_s'(CH_3)$
3004 ff	3030 ff	3028 ff	3044 f	3044 f	$\nu_a(CH_3)$
2965 ff	2976 f	2976 f	2983 ep 2977 m	2983 m 2977 m	$\nu_s(CH_3)$
masqué	---	---	---	---	
~ 2852 ff	2863 ff ---	2963 ff ---	2857 ff 2835 fff	2857 ff 2835 fff	$2\delta(CH_3)$
masqué	1470 m --- ep	1470 m --- ep	1479 f 1468 F 1463 ep 1453 m 1427 ff	--- 1465 F 1452 F 1427 ff	$\delta(CH_3)$
	1329 f	1318 f	1339 f	1330 f	$(\nu_5 + \nu_1)$
--- ep 1272 FF 1238 FF --- ep	1259 FF 1218 FF --- ep	--- ep 1214 FF 1173 FF	1269 m 1250 F 1222 F,l ~ 1197 ep 1185 f 1160 ep 1155 m 1144 m	1267 FF 1250 F 1212 FF,l 1185 f 1162 f --- ep 1143 m	ν_4 et $r(CH_3)$
			1031 ff	1028 ff	

1055 m	1020 F	1020 F	1006 F	1006 F	ν_a(COC)
920 ff	926 m	918 m	926 F 918 m	933 f 915 F	(b)
			897 f,l	897 f,l	
811 FF	825 FF	817 FF	825 m,l	816 m,l	(b)
611 FF	675 F	666 F	695 m ~672 ep	~680 F,l ---	ν_2
	508 f	507 f	521 f 512 ff 503 f	521 f 511 ff 502 f	ν_5 et (b)
	343 f	343 f	348 m	348 m	r(ν_6)
	~ 323 ep	~ 320 ep	338 m	338 m	(b)

Mêmes remarques que pour le tableau XII

a) Voir chapitre II, III et VI

b) Vibrations couplées.

TABLEAU XV - Spectres de vibration du complexe $CH_3OCD_3BF_3$

Gaz		Liquide				Solide -180°C		Attribution (a)
		Infrarouge		Raman				
10_B	11_B	10_B	11_B	10_B	11_B	10_B	11_B	
		-- ffff	3067 ffff	3070 f	3068 f	3079 f 3067 ff		$\nu'_s(CH_3)$
masqué	~3006 fff	3030 m	3030 m	~3040 f	~3040 f	3044 m		$\nu_a(CH_3)$
2964 ff	2964 ff	2974 F	2973 F	2977 FF	2975 FF	2976 F		$\nu_s(CH_3)$
		2910 ff	2910 ff			2915 f 2901 ep		
~2863 ffff	~2863 ffff	2863 m	2862 m	2866 m	2864 m	2861 f 2850 ff		$2\delta(CH_3)$
		2305 ffff	2305 ffff	2306 m	2304 m	2307 f		$\nu'_s(CD_3)$
~2260 fff	~2260 ff	2278 m	2277 m	2284 m	2285 m	2284 m		$\nu_a(CD_3)$
--	--	2215 m	2213 m	2217 m	2214 m	2208 ep 2204 m		
		2160 ep	2157 ep			2164 ep 2151 m		(a)
--	--	2137 m	2136 m	2139 F	2137 F	2126 ep		
2090 ff	2090 ff	2090 F	2089 F	2092 F	2090 F	2092 F		
		1461 m	1461 m	1461 m	1464 m	1469 ff 1456 F 1446 ff 1438 f	1469 ff 1456 F 1446 ff 1437 f	$\delta_a(CH_3)$ $\delta_s(CH_3)$
		1392 ff,l	1377 ff,l			1406 ff,l	1391 ff,l	$(\nu_1 + \nu_5)$
		~1300 m, ep	~1300 f,ep			1303 f	1300 f	$(\nu_s(COC)+\nu_5)$
1330 FF 1303 F 1277 m	1273 FF 1242 F	1259 FF 1221 FF	1260 ep ~1215 FF 1180 FF			1279 ep 1264 ep 1255 ep 1223 FFF	1265 ep 1251 ep 1231 m 1217 m 1201 m	ν_4 et $r(CH_3)$

						1170 m 1054 ep	1167 m	
		1099 f	1099 f	1100 f	1100 f	1097 f 1093 f	1097 f 1092 f	$\delta_s(CD_3)$
		1053 ep	-- ep			1070 f 1060 m	1070 f 1060 m	$\delta_a(CD_3)$
1093 m	1093 m	1063 F	1063 F	1061 m	1062 m	1045 F	1045 F	$\nu_a(COC)$
						1016 ff 1008 f	1007 f	
						968 ep	968 ep	
953 f	953 f	950 m	950 m	951 f	949 m	946 FF	945 FF	$r(CD_3)$
	--		-- ep		904 f		-- ep	
880 m	873 m	889 F	877 F	~ 895 l,f	879 f	906 F -- F,l -- ep	905 F 882 F,l	$r(CD_3)$ (b)
						844 f 838 f	831 f	
-- ep 798 F	-- ep 798 F	799 F	796 F	790 F	786 F	~ 805 FF,l 782 ff,ep	~ 802 FF,l 780 ff,ep	(b)
624 F	608 F	673 F	662 F	669 F	655 m	691 F	686 F,l 674 ep	ν_2
						643 m	643 m	
		506 f	504 f	506 m	504 m	513 f	511 f	ν_5
		467 fff	466 fff	474 m	473 m	487 f	486 f	(b)
		338 f	~ 338 f	338 m	340 m	345 m	344 m	r (ν_6)
						336 f	335 f	et
		~ 310 ep	~ 310 ep	310 f	310 f	325 m	324 m	(b)

- Mêmes remarques que pour le tableau XII.

(a) Voir chapitre II, III et VI.

(b) Vibrations couplées.

TABLEAU XVI - Spectres infrarouges du complexe $(C_2H_5)_2OBF_3$

$(C_2H_5)_2OBF_3$		
Gaz	Liquide	Solide -180°C
		3046 ff
		3036 ff
-- ep	~ 3030 ep	
		3017 f
		3004 m,ep
2984 f	2995 m,l	2991 m
2942 f,l	2948 ff	2953 f
masqué	2919 fff	2918 f
-- ff	2882 fff	2882 f
	--	--
	1482 m	1482 m
	1469 ep	1469 m
	1452 m	1452 m
		1446 ep
		1416 ff,ep
		1403 m
	1395 m	1392 m
	1381 f	1382 m
	1364 ff	1356 m
		1341 ff
	1331 f,l	1328 m
	1294 f	1289 m
~ 1305 ep	1250 F,ep	~ 1237 F,ep
~ 1263 FF	~ 1208 FF	~ 1190 FF,l
~ 1233 FF	~ 1165 FF	~ 1162 F
-- ep		~ 1143 FF

TABLEAU XVII - Spectres infrarouges du complexe $C_4H_8OBF_3$

$C_4H_8OBF_3$		
Gaz	Liquide	Solide -180°C
-- ep	~ 3030 ep	
~ 2990 f	2995 m	
	~ 2967 ep	
--		
	2944 ep	
	2924 m	
--	2890 f	
	1479	1480 m
	1461	1463 m
	-- ep	1455 m
	1360	1361 m
	1325 f,l	-- f,l
	1303 ff	1305 f
		1258 m
	~ 1256 F,ep	1246 m
-- ep		1236 m
		~ 1222 m
		1196 m
1260 FF	1195 FF	
		1188 ep
		1174 F
1223 FF	1155 FF	
		1151 F
-- ep		1132 F

1094 f	1094 f	1103 f 1091 f
1041 F	1015 F	-- ep 995 F
~ 909 ep	903 m	907 m
	887 ep	~ 895 f,ep
876 m	878 F	876 F
817 f	828 F	-- ep 830 FF
	797 ff	800 f
765 m	761 FF	-- ep 759 FF
612 FF	666 F	689 ep 675 FF
	(532 l) ?	541 F
		510 ep
	500 m	504 m
	425 f	
		350 m
	336 m	340 m
	308 f,ep	320 m
	286 m	285 m

	1045 f	1044 f
1031 F	1004 F	995 F
	962 ff	963 f
		--
		--
	921 ep	
914 m,l	908 F	906 F
		894 f,ep
864 ep,l	871 F,l	877 F
		848 m
797 FF	817 FF,l	825 F
masqué	720 f	722 f
		635 ep
616 FF	630 FF	625 F
	--	--
	503 f	506 m
	333 f	336 m
		307 ep
		301 m

Mêmes notations que dans le tableau XII.

TABLEAU XVIII - Spectres infrarouges des autres complexes

$(C_2H_5)_2SBF_3$, liquide

3000 ep ; 2981 m ; 2945 m ; 2884 f ; 2838 ff.
1456 m ; 1430 m ; 1387 m ; 1296 ep ; 1270 F ; 1230 ep ; 1186 FF ; 1081 f ; 1054 ff ; 976 m
820 FF ; 785 ep ; 740 ff ; 680 ff ; 610 FF ; 467 fff.

$C_4H_8SBF_3$, liquide

2951 m ; 2865 f.
1445 m ; 1436 m ; 1306 ep ; 1262 m ; 1179 FF ; 1138 f ; 1085 fff ; 1036 ff ; 954 m ; 881 m
824 FF ; 807 m ; 674 m ; 610 FF ; 521 fff ; 464 fff.

$(CH_3)_2OAlBr_3$, solide à -180°C (région 1500 - 600 cm^{-1})

1464 m ; 1450 m ; 1445 m ; 1427 f ; 1262 m ; 1177 f ; 1153 m ; 1142 f ; 982 F,l ; 902 f ; 862 F; 808 F,l.

$(C_2H_5)_2OAlCl_3$, liquide (région 1100 - 700 cm^{-1})

998 FF ; 877 F ; 834 m ; 794 f ; 766 F.

$C_4H_8OAlCl_3$, solide/ Nujol (région 1100 - 800 cm^{-1})

1045 m ; 989 F ; 955 m ; 917 m ; 890 ep ; 867 F ; 843 F ; 830 ep.

(Mêmes notations que pour le tableau XII).

B I B L I O G R A P H I E

1 - A. ALLERHAND et P. Von R.SCHLEYER - J. Amer.Chem.Soc. 1963,85,371.

2 - J.R. ALLKINS et P.J. HENDRA - 8th European Congress on Mol. Spectroscopy. Copenhague 1965 ; abstracts p. 195.

3 - A. ALTSHULLER - J. Amer.chem.Soc 1955,77,6187.

4 - R.L. AMSTER - Ph. D. Thesis, Michigan, 1961.

5 - R.L. AMSTER et R.C. TAYLOR - Spectrochim.Acta 1964,20,1487.

6 - T.F. ANDERSON, E.N. LASSETTRE et D.M. YOST - J.Chem.Phys.1936,4,703.

7 - R.M. BADGER et L.R. ZUMWALT - J.Chem.Phys.1938,6,711.

8 - C.R. BAILEY, J.B. HALE et J.W. THOMPSON - Proc.Roy.Soc. London 1937, 161A, 107.

9 - W.B. BANG et G.B. CARPENTER - Acta Cryst. 1964,17,742.

10 - S.H. BAUER, G.R. FINLAY et A.W. LAUBENGAYER - J.Amer.Chem.Soc. 1943, 65, 889.

11 - S.H. BAUER, G.R. FINLAY et A.W. LAUBENGAYER - J.Amer.Chem.Soc 1945, 67,339.

12 - G.M. BEGUN, W.H. FLETCHER et A.A. PALKO - Spectrochim. Acta,1962,18,655.

13 - G.M. BEGUN et A.A. PALKO - J.Chem.Phys.1963,38,2112.

14 - L.J. BELLAMY et R.L. WILLIAMS - J.Chem.Soc.1956,542,2753.

15 - L.J. BELLAMY, K.J. MORGAN et R.J. PACE - Spectrochim. Acta 1966,22,535.

16 - M.L. BIRD et F. CHALLENGER - J.Chem.Soc. 1942,2,571.

17 - H.S. BOOTH et D.R.MARTIN - Boron Fluoride and its derivatives, John Wiley and Sons, Inc. N.Y. 1949.

18 - G. BRIEGLEB - Elektronen Donator-Acceptor Komplexe, Springer Verlag 1961.

19 - J.R. BRIGHT et W.C. FERNELIUS - J.Amer.Chem.Soc.1943,65,735.

20 - A.B. BURG et S.A.A. GREEN - J.Amer.Chem.Soc.1943,65,1838.

21 - P. CHALANDON et B.P. SUSZ - Helv. chim. Acta 1958,41,697.

22 - A.A. CHALMERS et D.C. McKEAN - Spectrochim.Acta 1965,21,1387.

23 - D. COOK - Proceedings of the Xth Col.Spectrosc.intern,Spartan Books 1963, p.539.

24 - G.L. COTE et H.W. THOMPSON - Proc.Roy.Soc.London 1951,A 210, 217.

25 - F.A. COTTON et J.R. LETO. J.Chem.Phys.1959,30,933.

26 - T.D. COYLE, H.D. KAESZ et F.G.A. STONE- J.Amer.Chem.Soc. 1959,81,2989.

27 - T.D. COYLE et F.G.A. STONE - J. Amer.Chem.Soc.1961,83,4138.

28 - R.A. CRAIG et R.E. RICHARDS - Trans.Faraday Soc. 1963,59,1962.

29 - L.W. DAASCH, C.Y. LIANG et J.R. NIELSEN - J.Chem.Phys.1954,22,1293.

30 - J. DEROUAULT - Thèse 3ème cycle Bordeaux, en cours de rédaction.

31 - P. DONZELOT - C.R. Acad. Sc. 1936, 203, 1069.

32 - D.A. DOWS. - J.Chem.Phys. 1959, 31, 1637.

33 - N.E. DUNCAN et G.J. JANZ - J.Chem.Phys. 1955,23,434.

34 - F.V. DUNDERMAN et S.H. BAUER - J.Phys.Chem.1946,50,32.

35 - W.F. EDGELL et C.E. MAY - J.Chem.Phys.1954, 22, 1808.

36 - M. FALK et E. WHALLEY - J.Chem.Phys. 1961, 34, 1554.

37 - V.N. FILIMONOV et D.S. BYSTROV. - Optics et Spectrosc.1962,12,31.

38 - M.T. FOREL - Thèse Bordeaux 1962.

39 - M.T. FOREL, C. GARRIGOU-LAGRANGE, J. GEMIN et M.L.JOSIEN - J.Chim. Phys. 1963, 60, 1047.

40 - H.P. FRITZ et H.KELLER - Chem.Ber. 1961, 94, 1524.

41 - D.M. GAGE et E.F. BARKER - J.Chem.Phys.1939,7,455.

42 - F. GALLAIS, P. de LOTH et J.F. LABARRE - J.Chim.Phys.1966,63,413.

43 - P.N. GATES, E.J.McLAUCHLAN et E.F. MOONEY - Spectrochimica Acta 1965, 21, 1445.

44 - S. GELLER et J.L.HOARD - Acta Crystallogr.1950,3,121.

45 - S. GELLER et J.L.HOARD - Acta crystallogr.1951,4,399.

46 - E. GOLDISH, K. HEDBERG, R.E. MARSH et V. SCHOMAKER - J.Amer.Chem. Soc. 1955,77,2948.

47 - E. GORE et S. DANYLUK - J.Phys.Chem.1965,69,89.

48 - J. GOUBEAU et W. BUES - Z. Anorg.Allg.Chem. 1952, 268, 221.

49 - J. GOUBEAU, W. BUES et F.W. KAMPMANN - Z.Anorg.Allg.Chem.1956,283,123.

50 - J. GOUBEAU et H. MITSCHELEN - Z.Phys.Chem. (Frankfurt) N.F.1958,14,61.

51 - W.A.G. GRAHAM et F.G.A. STONE - J.Inorg.Nucl.Chem. 1956, 3, 164.

52 - N.N. GREENWOOD et B.P. STRAUGHAN - Spectrochim. Acta 1964, 20, 1093.

53 - J.L. HOARD, T.B. OWEN, A. BUZELL et O.N. SALMON - Acta Crystallog. 1950, 3, 130.

54 - J.L. HOARD, S. GELLER et T.B. OWEN - Acta Crystallog. 1951, 4, 396 et 405.

55 - G. HERZBERG - Molecular Spectra and molecular structure II, Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules. Van Nostrand N.Y.1956.

56 - M. HORAK, J. POLAKOVA, M. JAKOUBKOVA, J. MORAVEC et J. PLIVA - Collection of Czechoslovak Chem.Comm. 1966, 31, 622.

57 - W.L. JOLLY - J. Amer. Chem. Soc. 1963, 85, 3083.

58 - Y. KANAZAWA et K. NUKADA - Bull.Chem.Soc.Japon 1962, 35, 612.

59 - J.A.A. KETELAAR et R.L. FULTON - Z.Elektrochem.1960. 661

60 - S. KRIMM - Fortschr. Hochpolymer Forsch., Adv in Polymer Sc. Bd 2, 94, 1960 Springer Verlag - Berlin.

61 - P. LABARBE - Thèse 3ème cycle, Bordeaux 1966.

62 - J. LASCOMBE, J. LE CALVE et M.T.FOREL - C.R. Acad. Sc.1964,258,5611.

63 - A.W. LAUBENGAYER et G.R. FINLAY - J.Amer.Chem.Soc.1943,65,884.

64 - J.P. LAURENT - THèse, Ann.Chim. (Paris) 1961, 6, 677.

65 - J. LE CALVE - Thèse 3ème cycle, Bordeaux 1964.

66 - J. LE CALVE, P. GRANGE et J. LASCOMBE - C.R.Acad.Sc.1965,260,6065.

67 - J. LE CALVE, P. GRANGE et J. LASCOMBE - C.R.Acad.Sc.1965,261,2075.

68 - J. LECOMTE - Handbuch der Physik Bd XXVI - Springer Verlag Berlin,1958.

69 - J. LEWIS, J.R. MILLER, R.L. RICHARDS et A. THOMPSON -J.Chem.Soc.1965, 5850.

70 - L. LINDEMAN et M.K. WILSON - J.Chem.Phys.1956,24,242.

71 - LINDQVIST - Nova Acta regiac Soc. Scient.UPSALA 1960,Série IV, 17, n°11.

72 - I. LINDQVIST - Inorganic Adducts molecules of oxo-compounds, 1963 - Springer Verlag, Berlin.

73 - D.A. LONG et R.T. BAILEY - Spectrochim.Acta 1963,19,1607.

74 - V.H. LUTHER, D. MOOTZ et F. RADWITZ - J.Prakt.Chem.1958,4 (5),242.

75 - M. MARGOTTIN-MACLOU - J.Phys.Rad. 1960,21,634.

76 - J.P. MATHIEU - Spectres de vibrations et symétrie des molécules et des cristaux - Herrmann & Cie, Paris, 1945.

77 - B.E. Mc LAUGHLIN et M. TAMRES - J.Amer.Chem.Soc. 1960,82,5618.

78 - B.E. Mc LAUGHLIN, M. TAMRES et S. SEARLES - J.Amer.Chem.Soc.1960,82, 5621.

79 - J.M. MILLER et M. ONYSZCHUK - Can.J.Chem. 1964,42, 1517.

80 - H.L. MORRIS, N.I.KULEVSKY, M.TAMRES et S.SEARLES - Inorg.Chem.1966 5, 124.

81 - C.T. MORTIMER - Reaction Heats and Bond Strenghts, Pergamon Press 1962, London.

82 - R.S. MULLIKEN - J.Chim.Phys. 1963,60,20.

83 - R. NAKANE et T. OYAMA - J.Phys.Chem. 1966,70,1146.

84 - A.H. NIELSEN - J.CHem.Phys. 1954,22,659.

85 - B. NOLIN et R.N. JONES - Canad.J.Chem. 1956,34,1382.

86 - B. NOLIN et R.N.JONES - Canad. J.Chem. 1956,34,1392.

87 - K. NUKADA - Spectrochim. Acta 1962, 18, 745.

88 - G.A. OLAH - Friedel-crafts and related reactions, I General Aspects Interscience Publishers New-York 1963.

89 - R.C. OSTHOFF, O.A. BROWN et J.A. HAWKINS - J.Amer.Chem.soc.1951,73, 5480.

90 - A. PALM et E.R. BISSELL - Spectrochim.Acta 1960,16,459.

91 - D. PENDRED et R.E. RICHARDS - Trans. Far. Soc. 1955,51,468.

92 - J.P. PERCHARD, M.T. FOREL et M.L. JOSIEN - J.Chim.Phys.1964,61,632.

93 - J.P. PERCHARD, M.T. FOREL et M.L. JOSIEN - J.Chim.Phys. 1964,61,645.

94 - J.P. PERCHARD, M.T. FOREL et M.L. JOSIEN - J.Chim.Phys. 1964,61,660.

95 - J.P. PERCHARD et M.T. FOREL - Communication personnelle.

96 - C.C. PETERSON et S.H. BAUER - Infrared Spectra of Lewis salts, B ; Part 2,1955.

97 - G.M. PHILLIPS, J.S. HUNTER et L.E. SUTTON - J.chem.Soc 1945,146.

98 - W. SAWODNY et J. GOUBEAU - Z. Phys.Chem.1965, Neue Folge 44, 227.

99 - D.W. SCOTT, H.L. FINKE, W.N. HUBBARD, J.P. McCULLOUGH, G.D. OLIVER, M.E. GROSS, C. KATZ, K.D. WILLIAMSON, G. WADDINGTON et H.M. HUFFMAN - J. Amer.Chem.Soc.1952, 74, 4656.

100 - D.W. SCOTT et J.P. Mc CULLOUGH - J.Amer.Chem.Soc. 1958,80,3554.

101 - G.M. SHELDRICK - J. Mol. Spectrosc. 1966,20,295.

102 - N. SHEPPARD - J.Chem.Phys. 1949,17,79.

103 - N. SHEPPARD - Trans.Faraday Soc. 1955, 51, 1465.

104 - H. SIEBERT - Z. Anorg. Allg.Chem. 1952, Bd 271, 65.

105 - P.I. SLICK - Ph. D. Thesis Syracuse (New-York) 1961.

106 - P.G. SNYDER et G. ZERBI - Sous presse 1966 - COmmunication des auteurs.

107 - R.G. STEINHARDT, G.E.S FETSCH et M.W.JORDAN - J.Chem.Phys.1965,43,4528.

108 - B.P. SUSZ et P. CHALANDON - Helv.Chim.Acta 1958,41,1332.

109 - Tables of interactomic distances and configuration, 1958, Burlington House ; Chemical Soc. London.

110 - Tables of wavenumbers for the calibration of Infrared Spectrometers I.U.P.A.C.,Pure and Applied Chem. 1961, 1, 537.

111 - E. TAILLANDIER et M. TAILLANDIER - C.R. Acad.Sc. 1963, 257, 1522.

112 - T. TAKENAKA et R. GOTOH - Internat. Symp. on Mol. Structure and Spectroscopy - Tokyo 1962.Preprints A 211-1.

113 - R.C. TAYLOR - Advances in Chemistry Series 1964, Ch.6, 42,59. The Amer.Chem. Soc.

114 - A. TERENIN, W. FILIMINOV et D. BYSTROV, Z. Electrochem. 1958,62,180.

115 - A.V. TOPCHIEV, S.V. ZAVGORODNI et Y.M. PAUSHKIN - Boron Fluoride and its compounds as catalysts in organic chemistry 1959,Pergamon Press. Paris.

116 - J. VANDERRYN - J.Chem.Phys. 1959, 30, 331.

117 - T.C. WADDINGTON et F. KLANBERG - J.Chem.Soc. 1960, 2339.

118 - J.K.WILMSHURST - J.Chem.Phys. 1957, 26, 426.

119 - H.E. WIRTH, M.J. JACKSON et H.W. GRIFFITHS - J.Phys.Chem. 1958,62,871.

120 - J.J. WUHRMANN - Thèse Genève 1957.

121 - M. ZVONKOVA - Kristallographya 1956, 1, 73.

D E U X I E M E T H E S E

Propositions données par la Faculté

L A R A D I O L Y S E P A R I M P U L S I O N D'E L E C T R O N S

Vu et approuvé
Bordeaux le Décembre 1966
Le Doyen de la Faculté des Sciences
R. CALAS

Vu et permis d'imprimer
Bordeaux le Décembre 1966
Le Recteur de l'Académie de Bordeaux
J. BABIN